Aktive Kohlen

Von der Technischen Hochschule zu Breslau

zur

Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Ing. **Paul Mautner**

aus Jung-Bunzlau

Tag der mündlichen Prüfung: 8. März 1928

Referent: Prof. Dr. phil., Dr.-Ing. e. h. Otto Ruff

Korreferent: Prof. Dr. Fritz Straus

DRESDEN und LEIPZIG 1928

Theodor Steinkopff, Verlagsbuchhandlung

R. UNIV
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Die Arbeit erscheint gleichzeitig in den **„Kolloidchemischen Beiheften“** (Ergänzungshefte zur „Kolloid-Zeitschrift“), Monographien für reine und angewandte Kolloidchemie, Band XXVI. Herausgegeben von Prof. Dr. **Wo. Ostwald.** (Verlag von **Theodor Steinkopff, Dresden.**)

Druck von B. G. Teubner, Dresden.

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet

Aktive Kohlen.

„Amorphe" Beschaffenheit, Temperaturbeständigkeit, Abhängigkeit des Adsorptionsvermögens von den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Kohle und der adsorbierten Molekülarten.

Der literarische Stoff über aktive Kohlen ist fast unübersehbar geworden. Trotzdem ist er noch reich an Widersprüchen, die nur durch erneute Prüfung, Erweiterung und Sichtung älterer Beobachtungen und Vorstellungen behoben werden können. So undankbar eine solche Arbeit ist, weil ihr Ergebnis entweder in der einen oder in der anderen Richtung meist schon vorweggenommen sein wird, muß sie doch geleistet werden; denn lohnend ist der Aufbau von Neuem immer nur auf gesichertem Grund. — Dieser Gedankengang liegt der folgenden und den weiteren in unserem Institut im Gang befindlichen Arbeiten zugrunde. Naturgemäß stützen sich diese Arbeiten in erster Linie auf die von O. Ruff vertretenen Vorstellungen.[1])

Wir behandeln in der folgenden Arbeit die Fragen nach der Abhängigkeit des Adsorptionsvermögens aktiver Kohlen aus Lösungen von der Art und dem Grad der Ordnung ihrer Kohlenstoffatome, der Form und Größe ihrer Oberfläche und der Art der Moleküle der gelösten Stoffe in vier verschiedenen Richtungen.

1. Daß stark aktive Kohlen „amorph" sind und daß die Aktivierbarkeit von Kohlen und die Größe der erzielbaren Aktivität von dem Grad dieser amorphen Beschaffenheit abhängt, darf als erwiesen gelten[2])[3]); aber ebenso auch, daß Graphit durch feines Pulvern ein merk-

[1]) Ruff, Ber. **60**, 426—32; C. 1927, I, 1803.

[2]) Ruff, Schmidt u. Olbrich, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **148**, 313—31 (1925); C. 1926, I, 605.

[3]) Ruff u. Backe, Koll.-Zeitschr. **38**, 59—73; C. 1926, I, 2308; Ruff u. Mautner, Zeitschr. f. angew. Chem. **40**, 428—34 (1927); Mautner, Koll.-Zeitschr. **42**, 273—5 (1927).

bares Adsorptionsvermögen erhält.[4]) Der hier für amorphe Kohle und Graphit scheinbar bestehende Widerspruch bedurfte der Klärung um so mehr, als eine Untersuchung des aus Graphitsäure gewonnenen „aktiven Graphits" von Lowry und Morgan[5]) gezeigt hatte[6]), daß auch dieser in erheblichem Umfang amorph ist. Der Widerspruch ließ sich beheben durch die Erkenntnis, daß es beim Pulvern von Graphit weniger die Vergrößerung der Oberfläche als die Vermehrung der Zahl ungeordneter Kohlenstoffatome ist, welche die Steigerung des Adsorptionsvermögens herbeiführt (Abschnitt I).

2. Die Aktivierbarkeit einer inaktiven Kohle ist von ihrer Vorgeschichte abhängig[3]) derart, daß z. B. bei Holzkohlen ein Erhitzen auf etwa 2000° genügt, um sie praktisch unaktivierbar zu machen. Auf der anderen Seite haben wir aktive Kohlen gefunden, die nach stundenlangem Erhitzen auf 2000° noch ganz erhebliche Aktivitäten zeigten. Als Grund dieser Verschiedenheit erkannten wir die nur wenige Atomschichten starke Haut graphitisch geordneter Kohlenstoffatome auf den inaktiven Holzkohlen, deren Keimwirkung bei höheren Temperaturen den Graphitierungsvorgang beschleunigt. Ihre weitgehende Entfernung mit der Aktivierung hat die größere Temperaturbeständigkeit der aktivierten Kohlen zur Folge (Abschnitt II).

3. Die vergleichende Untersuchung des Adsorptionsvermögens der verschiedenen aktiven Kohlen gegenüber Stoffen sehr verschiedenen Dispersitätsgrades (Phenol, Methylenblau, Kongorot und Melasselösung) gab uns Veranlassung, bezüglich der Verschiedenheit des Adsorptionsvermögens verschiedener Kohlen — bzw. der Bewertung dessen, was an ihm spezifisch und unspezifisch ist — die Besonderheiten, welche durch den Ordnungsgrad der Kohlenstoffatome, die Form und Ausdehnung der Oberfläche, die Polarität der an ihr wirksamen Anziehungskräfte und die Gegenwart von Verunreinigungen bedingt sind, als die den adsorbierenden Kohlen eigentümlichen zusammenzufassen. Sie veranlaßte uns außerdem, die verschiedenen Vorschläge, welche für die Bewertung aktiver Kohlen gemacht worden sind, kritisch zu sichten (Abschnitt III).

4. Die Besonderheiten, welche die Moleküle des Adsorbendums dazu beitragen, daß eine Adsorption spezifisch bedingt erscheint, insbesondere der Einfluß ihrer Größe, Struktur und polaren Ausrichtung, werden in Abschnitt IV zusammengefaßt.

---

[4]) Bachmann u. Brieger, Koll.-Zeitschr. **39**, 334—46; C. 1926, II, 2401.

[5]) Lowry u. Morgan, Journ. of Physical Chem. **29**, 1105—15 (1925); C. 1926, I, 34.

[6]) Ruff, Mautner u. Ebert, Zeitschr. f. anorg. Chem. **167**, 185—89 (1927).

In Anbetracht der Menge der in den Abschnitten III und IV verwerteten Beobachtungen hatten unsere Bemühungen hier vor allem den Zweck, Ordnung in die Art der Beurteilung ihres Ergebnisses zu bringen.

Abschnitt I.

Das Adsorptionsvermögen des Graphits und das Verhältnis von amorpher Kohle zu Graphit.

Aus der Tatsache, daß hochaktive Kohlen wenige oder keine graphitische Interferenzen zeigen, und daß sie auch nur aus interferenzarmen oder -freien Kohlen gewonnen werden können, aus der weiteren, daß sie beim Erhitzen ihre Aktivität ungefähr in gleichem Maße verlieren, wie sie Interferenzen entwickeln, muß man schließen, daß die Aktivität gebunden ist an das Vorhandensein ungeordneter und damit ungesättigter Kohlenstoffatome, d. h. abhängig ist von dem Grad der Unordnung (der amorphen Beschaffenheit)[7]) der Kohlen bzw. dem Verhältnis der Zahl der ungeordneten zur Gesamtzahl der vorhandenen Kohlenstoffatome. Dabei kann unentschieden bleiben,

---

[7]) Über die Existenz des amorphen Kohlenstoffes (siehe auch Zitate 12 u. 15): H. Meyer, Oxydation verschiedener C-Modifikationen. Amorpher C gibt 0—40 Proz. Mellitsäure, Monatshefte **35**, 163—70; C. 1914, I, 1543; H. le Chatelier u. Wologdine, Es gibt nur eine Art amorphen C; — D = 1,8; Compt. rend. **148**, 1715—18, C. 1909, II, 501; P. Debye u. P. Scherrer, Ablehnung des amorphen C auf Grund röntgenographischer Untersuchungen. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1917, 180—88; C. 1918, I, 509; Physik. Zeitschr. **18**, 294 (1917); V. Kohlschütter, Über graphitischen C; Zeitschr. f. anorg. Chem. **105**, 35—68 (1918), C. 1919, I, 427; V. Kohlschütter u. P. Haenni, Zeitschr. f. anorg. Chem. **105**, 121—44 (1919); C. 1919, I, 697; Maurice Copisarew, Für die Verschiedenheit von amorphem C und Graphit, Chem. News **118**, 301—04 (1919); C. 1919, III, 478; G. Tammann, Kohle aus CCl_4 + Hg-Dampf scheint amorph zu sein. Zeitschr. f. anorg. Chem. **115**, 145—58 (1921); C. 1921, I, 980; Pelayo Poch, Alle untersuchten Ruße und Kohlen geben im Röntgenogramm graphitische Linien; Anales soc. espanola Fis. Quim. **21**, 291—304; C. 1923, III, 1063; G. Asahara, Japan. Journ. of Chem. **1**, 35—41 (1922); C. 1923, III, 1595. An 34 C-Arten wird die Identität von amorphem C und Graphit durch Röntgenanalyse nachgewiesen; H. C. Howard u. Hullet, Journ. of Physical Chem. **28**, 1082—95 (1924); C. 1925, I, 208; aus den Dichten (in He bestimmt) auf graphitische Struktur geschlossen; O. Ruff, G. Schmidt u. W. Olbrich, Zeitschr. f. anorg. Chem. **148**, 313—31 (1925), C. 1926, I, 605; aus Röntgenogrammen u. Adsorptionsvermögen auf die Existenz des amorphen C geschlossen; F. J. Nellensteyn, Verschiedene Oxydationsprodukte von Graphit, Diamant und amorphem C; Chem. Weekbl. **22**, 565—72; **23**, 134—35; C. 1926, II, 10, 724; dazu P. Honig, Chem. Weekbl. **23**, 66 (1925); C. 1926, II, 11; St. v. Bogdandy, J. Boehm, M. Polanyi, Zeitschr. f. Phys. **40**, 211—13; C. 1927, I, 1545; verschiedene Metalle werden so weit verteilt, bis sie keine Röntgeninterferenzen mehr geben.

welcher Art die Bindung dieser ungesättigten Atome an die anderen ist, und ebenso auch, ob das Ungesättigtsein einem einzelnen Atom oder einer bestimmten Gruppe von Kohlenstoffatomen eigentümlich ist.

Die weitere Tatsache, daß es auch Kohlenstoffarten gibt, die sich nicht aktivieren lassen und trotzdem fast keine Interferenzen geben, haben wir dementsprechend dahin gedeutet, daß ihre Atome durchweg graphitisch orientiert sind, aber die geordneten Einzelteilchen zu klein, um scharfe Interferenzen zu geben. Wir sehen uns nicht veranlaßt, im folgenden an diesen Vorstellungen irgend etwas Wesentliches zu ändern; wohl aber wünschen wir, sie zu ergänzen.

Nach Haber-Langmuirs Vorstellung von dem ungesättigten Charakter der an der Oberfläche eines jeden Kristallgitters liegenden Atome besteht die Möglichkeit, daß unsere ungeordneten Atome trotz allem eben doch nur Oberflächenatome eines Graphitgitters sind, d. h. daß eine hohe Aktivität einfach durch eine ausreichende Entwicklung graphitischer Oberfläche veranlaßt wird. Eine Stütze solcher Ansicht könnte man dann in den Beobachtungen von Bachmann und Brieger[4]) finden. Diese haben die bekannte Tatsache, daß die Schmierfähigkeit eines Öles durch Graphitzusatz verbessert wird[8]), dahin gedeutet, daß die Ölmoleküle von der Graphitoberfläche angezogen und dadurch in ihrer Beweglichkeit beschränkt werden; sie haben das Vorhandensein einer solchen Anziehungskraft durch Messung von Benetzungswärmen sichergestellt, so daß an der Tatsache einer Art Bindung der Ölmoleküle nicht gezweifelt werden kann. Außerdem haben sie das Adsorptionsvermögen ihrer Graphite für Farbstoffe gemessen und dieses etwa ein Viertel so groß wie dasjenige aktiver Kohlen gefunden.

Aber noch überraschender und zunächst anscheinend in dieselbe Richtung theoretischer Deutung weisend sind die Mitteilungen von Lowry und Morgan[5]); nach ihnen haben die „Graphite", welche man durch die thermische Zerstörung von Graphitsäure erhält, für Gase etwa ein Viertel des Adsorptionsvermögens einer guten aktiven Kohle.

Um hier Klarheit zu schaffen, haben wir das Adsorptionsvermögen dieser Graphite untersucht und mit demjenigen des Supra-Norits verglichen.

---

[8]) Siehe auch Wa. Ostwald, Zentralbl. d. Hütten- u. Walzw. **23**, 110—11, C. 1919, II, 788; W. B. Hardy, Phil. Mag. (6) **40**, 201—10, C. 1920, III, 807.

Tabelle 1.

Adsorptionsvermögen der Graphitpulver.

	Korngröße mm	Adsorption von Phenol 1prozentige Lösung mg	Methylenblau 0,1 prozentige Lösung mg	Kongorot 0,1 prozentige Lösung mg
1. Supra-Norit (als Vergleich)	?	540	496	völlig entfärbt
2. Flinz-Graphit . .	0,200	1,3	4,7	10,0
3. Puder-Graphit .	0,03	3,4	7,3	11,7
4. Achesongraphit .	0,200	0,6	1,3	0,7
5. im Mörser zerstoßen	0,090	2,0	1,6	1,3
6.	0,004	2,2	3,0	5,6
7. in der Kugelmühle gemahlen	0,009	3,8	7,2	11,0
8.	0,004	15,1	12	33,0
9. Kohlenstoff aus Graphitsäure*) .	?	198	—	—
10. Kohlenstoff aus Graphitsäure**) .	?	206	—	—

*) Von den Herren Lowry und Morgan der Bell-Telephone Company (New York) uns freundlichst überlassen.

**) Von uns hergestellt.

Ein Vergleich der Kolonnen 4 und 6 zeigt, daß bei einer Vergrößerung der spezifischen Oberfläche[9]) auf das 50fache (bei Annahme würfelförmiger Teilchen) die Adsorption von Phenol auf das 3,7fache, von Methylenblau auf das 2,2fache und von Kongorot auf das 8fache gestiegen ist.

Wie schon an anderer Stelle[6]) bemerkt wurde, kann man aus diesem Ergebnis den Schluß ziehen, daß es nicht etwa beliebige Atome der Oberfläche, sondern nur bestimmte, und zwar wohl Eckatome sind, die die Adsorption verursachen.[10]) Diese Eckatome sind zufolge ihrer

[9]) Übersicht über die Methoden zur Bestimmung der Teilchengröße, siehe A. Kuhn, Koll.-Zeitschr. **37**, 365—77 (1925); C. 1926, I, 1852.

[10]) H. S. Taylor, Proc. Roy. Soc. London, Serie A, **113**, 77—86; C. 1927, I, 396; O. Ruff, B. **60**, 426—32; C. 1927, I, 1803; O. Ruff, Mautner u. Ebert, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **167**, 185—89 (1927); G. B. Kistiakowsky, Proc. Nat. Acad. Sc. Washington **13**, 1—4; C. 1927, I, 2048; F. G. Keyes u. M. J. Marshall, Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 156—73; C. 1927, I, 2974; W. E. Garner, D. McKie u. B. C. J. G. Knight geben die Zahl der „aktiven" Atome mit $1 \cdot 10^{19}$ pro g Holzkohle an, Journ. of Physical Chem. **31**, 641—48; C. 1927, II, 400; O. Ruff, F. Ebert u. F. Luft, Zeitschr. f. anorg. Chem. **170**, 49—61 (1928).

Lagerung an den Spitzen und Kanten mangelhaft abgesättigt und äußern ihren ungesättigten Charakter in der Adsorption von Fremdmolekülen. Diese Vorstellung macht auch die Zahlen der Kolonnen 6 und 8 verständlich, daß nämlich Pulver ungefähr gleicher Oberfläche große Unterschiede in ihrem Adsorptionsvermögen aufweisen, wenn sie durch verschiedene mechanische Bearbeitung zerkleinert worden sind.[11]) (Das Präparat 8 wurde 3 Wochen in einer Stahlkugelmühle gemahlen.)

Verfolgt man dieses Bild weiter, so wird der Schluß nahegelegt, daß sich der ungesättigte Charakter dieser besonders exponierten Eckatome vermindert, wenn diesen Atomen durch hohe Temperaturen die Möglichkeit gegeben wird, ihre Lage zu verändern; sie werden dann, den Prinzipien der Thermodynamik entsprechend, eine energetisch gesättigtere Einordnung erfahren (also dieselbe Erscheinung wie bei der Rekristallisation der Gläser).

Die Präparate 2, 3 und 7 wurden 60 Minuten auf 2500° erhitzt, und die folgende Tabelle zeigt, daß das Adsorptionsvermögen tatsächlich deutlich abgenommen hat.

Tabelle 2.

Adsorptionsvermögen hocherhitzter Graphitpulver.

1 g adsorbiert aus	Flinzgraphit		Pudergraphit		Achesongraphit	
	frisch mg	geglüht mg	frisch mg	geglüht mg	frisch mg	geglüht mg
1 prozentig Lösung von Phenol	1,3	0,8	3,4	2,7	3,8	2,8
0,1prozentige Lösung von Methylenblau .	4,7	3,0	7,3	4,8	7,2	4,5
0,1prozentige Lösung von Kongorot . . .	10,0	3,3	11,7	8,3	11,0	8,0

Die Zahlen der Tabellen 1, 2 zeigen weiterhin, daß es nicht zulässig ist, aus der Adsorption auf die Oberfläche zu schließen, da beide nicht proportional sind und ihr Verhältnis, wie unten gezeigt wird, von verschiedenen, rechnerisch nicht faßbaren Materialeigenschaften abhängt. Dieser Behauptung könnte man entgegenhalten, daß die durch Ausmessung unter dem Mikroskop festgestellten Teilchengrößen nur scheinbare sind, weil die innere Oberfläche, die durch Poren und Sprünge

[11]) Die Phänomene des Zerkleinerns, siehe A. M. Gaudin, Rév. de Métallurgie **23**, 664—70 (1926); C. 1927, I, 501.

in den Graphitteilchen entsteht, nicht berücksichtigt wird. Dieser Einwand wird entkräftet durch die kompakte Beschaffenheit des Achesongraphites, den wir verwandt haben (Elektrodengraphit), bei dessen Zertrümmerung ein Zusammenhaften der Teilchen in der Weise, wie es aktive Kohlen tun, unwahrscheinlich ist, weiterhin aber auch dadurch, daß die Pulver vor dem Gebrauch geschlämmt wurden und unter dem Mikroskop sich deutlich als einzelne unregelmäßig geformte Klumpen erwiesen und nicht als Schuppen, deren Zusammenhaften wahrscheinlicher wäre. Dasselbe gilt natürlich auch für das Verhältnis der Benetzungswärme zur Oberfläche; auch diese Größen dürfen nicht als linear proportional angesehen werden. Zulässig wäre nur die Behauptung, daß der größeren Adsorptions- bzw. Benetzungswärme desselben Materials mit derselben Lösung bzw. Flüssigkeit eine größere Oberfläche entspricht — wobei aber der zahlenmäßige Wert der Oberflächenvergrößerung nicht bestimmbar ist.

Das außerordentlich hohe Adsorptionsvermögen der Kohlenstoffformen aus Graphitsäure[12]) für Lösungen, wie es aus der Tabelle 1 ersichtlich ist, und die hohen Werte für Gasadsorption, wie sie von Lowry und Morgan festgestellt wurden, werden durch die Röntgenogramme Nr. 17 verständlich. Es zeigen sich bei der hier angewandten $Cu_{K\alpha}$-Strahlung keinerlei Interferenzen, so daß die geringe Ordnung und Absättigung der Atome dieser (kaum mehr als Graphit anzusprechenden) Kohlenstofform ihr hohes Adsorptionsvermögen vollkommen erklärt. Diese Frage wurde an anderer Stelle ausführlich behandelt.[6])

Abschnitt II.

Temperaturbeständigkeit aktiver Kohlen.

Daß die Wirksamkeit einer aktiven Kohle beim Erhitzen über eine bestimmte Temperatur verlorengeht, ist schon früher festgestellt worden, ebenso war es bekannt, daß die Aktivierbarkeit einer Holzkohle um so mehr schwindet, je höher die Temperatur (oberhalb einer

---

[12]) Über den Kohlenstoff aus Graphitsäure: R. M. Burns u. G A. Hullet, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 572—78 (1923); C. 1924, I, 739; H. H. Lowry u. S. O. Morgan. Journ. Phys. Chem. **29**, 1105—15 (1925); V. Kohlschütter, Zeitschr. f. angew. Chem. **39**, 345—47; C. 1926, I, 2526; Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **105**, 35 (1918); V. Kohlschütter u. Haenni, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **105**, 121; Hullet u. Nelson, Journ. Amer. Elektroch. Soc. **37**, 103 (1920); C. 1921, III, 620; Selvig u. Ratcliffe, Trans. Amer. Elektroch. Soc. **37**, 121 (1920); C. 1921, III, 620; Ruff, Mautner u. Ebert, Zeitschr. f. anorg. Chem. **167**, 185—89 (1927).

kritischen Grenze von etwa 900—1000° C) und je länger die Dauer ihrer Verkokung war.[13])

Wenn die erste dieser beiden Erfahrungen nochmals einer Prüfung unterzogen wurde, so hat dies zwei Gründe:

Einmal weil wir im Supra-Norit, einer aktivierten Holzkohle von sehr hohem Adsorptionsvermögen, ein für Röntgenstrahlen praktisch interferenzloses Material gefunden haben, dessen Aktivität mit steigender Temperatur besonders lange zu erheblichem Betrag erhalten bleibt und selbst beim Erhitzen über 2000° C noch gut meßbar ist; zum anderen Mal weil eine einwandfrei durchgeführte, durch Aktivitätsmessungen und Röntgenogramme zugleich gesicherte Versuchsreihe zur näheren Kennzeichnung des Aktivitätsabfalles der verschiedenen Kohlen noch aussteht.

Tabelle 3.

Die Temperaturbeständigkeit aktiver Kohlen.

Temperatur und Zeit	Supra-Norit		Carboraffin		Carbon 1		Carbon 4	
	Phenol Proz.	Zucker*) Proz.	Phenol Proz.	Zucker Proz.	Phenol Proz.	Zucker Proz.	Phenol Proz.	Zucker Proz.
850°								
2 Std.	56	100	41,6	97,5	46,4	88	26,5	84,5
1500°								
20 Min.	47	100	24,8	83	31,2	59,5	—	—
80 „	39	96	21,2	—	—	—	10,9	74
1800°								
20 Min.	—	—	—	—	—	—	10,5	73
30 „	—	—	—	—	—	—	9	—
2000°								
20 Min.	23,5	—	15,0	70	12,4	—	6,8	65
80 „	23,5	89	8,0	60	9,4	50	8,0	—
240 „	19,5	83	—	—	—	—	—	—
2500°								
20 Min.	5,6	65,5	(55 Min.)		2,2	34,5	2,6	36
80 „	4,8	61	4,4	42	—	—	—	—
2700°								
15 Min.	3	50	—	—	—	—	—	—

*) Eine Zuckermelasse-Lösung.

[13]) Siehe z. B. Sheldon, Proc. Nat. Acad. Sc. Washington **6**, 178 (1920); C. 1920 III. 365; H. Herbst, Biochem. Zeitschr. **115**, 204—19, C. 1921 III. 391; J. C. Philip u. J. Jarman, Journ. Phys. Chem. **28**, 346—50; C. 1924 II. 1166; Ruff u. Backe; Ruff, Schmidt u. Olbrich siehe 2.) und 3.).

Die Versuche wurden im geschlossenen Kohlerohr-Widerstandsofen durchgeführt, und zwar, soweit nichts Besonderes bemerkt, bei einem Druck von 6—7 mm Hg, also in einer sehr verdünnten Atmosphäre von CO und H_2. Nur Carboraffin wurde in einer Argonatmosphäre bei 740 mm erhitzt, weil seine äußerst feine Zerteilung beim Evakuieren ein starkes Zerstäuben zur Folge hat. Durch Wiederholungsversuche haben wir uns überzeugt, daß die Fehlergrenze bei $\pm$ 1,5 Proz. Phenolaktivität liegt. Die Methoden der Aktivitätsbestimmung werden im Kapitel über die vergleichende Untersuchung aktiver Kohlen wiedergegeben werden.

Die Aktivität der Kohlen fällt also erstens mit steigender Temperatur und zweitens mit steigender Erhitzungsdauer. Der Einfluß des Zeitfaktors ist aus der Tabelle selbst zu ersehen, der Temperaturfaktor wird überdies in der folgenden Fig. 1 für die Erhitzungsdauern von 80 Minuten graphisch dargestellt.

Man sieht, daß der Abfall der Aktivität mit der Temperatur bei allen vier Kohlen formal ziemlich gleichartig vor sich geht; die besonders große Temperaturbeständigkeit des Supra-Norits, d. h. dessen hohe Aktivität bei verschiedenen Temperaturen erscheint nur als eine Folge der höheren Ausgangsaktivität.

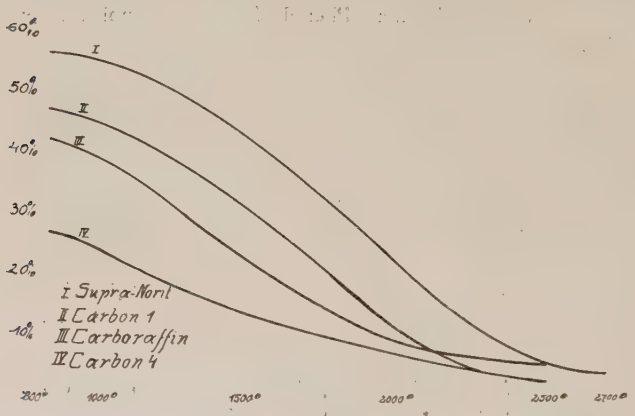


Fig. 1.
Temperaturbeständigkeit des Adsorptionsvermögens aktiver Kohlen.

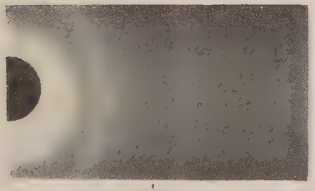
An der Reihe des Supra-Norits haben wir auch noch die Aktivität gegen Methylenblau (x = adsorbierte Menge pro Gramm Kohle aus 100 ccm einer 0,1prozentigen Lösung; Verfahren siehe S. 32), einige Dichten zum Vergleich mit früheren Versuchen im Pyknometer unter Toluol sowie die Widerstandsfähigkeit gegen Chromsäure bei 80 Minuten langer Behandlung bestimmt (nach Angaben von Ruff, Schmidt und Olbrich).

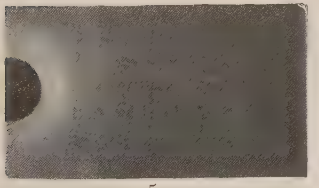
Die Ergebnisse dieser Versuche stimmen mit den früheren vollkommen überein. Das Fallen der Dichte aktiver Kohlen mit steigender

1.

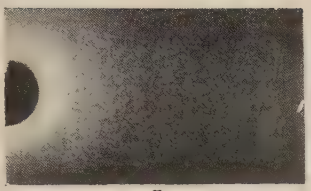
2.

3.

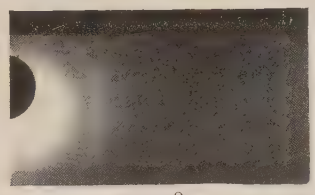

4.

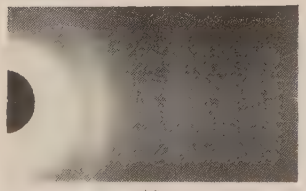

5.

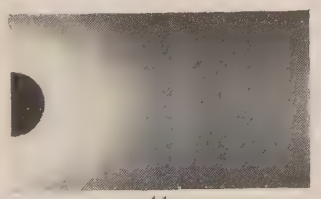
6.

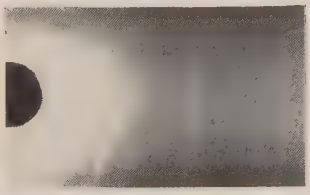

7.

8.


9.


10.


11.


12.

13.

14.

15.

16.

17.

Verlag von Theodor Steinkopff
Dresden und Leipzig

Temperatur, dem später gegen 2700° nach allgemeinem Platzwechsel der Atome wieder ein Ansteigen folgt, hat bereits früher[14]) eine Erklärung gefunden und ist beim Kieselsäuregel ebenfalls zu beobachten.

Tabelle 4.
Temperaturbeständigkeit des Supra-Norits.

	1500°	1750°	2000°	2250°	2500°	2700°
Aktivität gegen Phenol	38,8 Proz.	32,3 Proz.	23 Proz.	10,3 Proz.	4,8 Proz.	3,9 Proz.
Aktivität gegen Zuckermelasse	96 „		89 Proz.		61 „	50 „
Aktivität gegen Methylenblau			x = 0,1997 g	x = 0,099 g	x = 0,055 g	
Dichten	2,218		2,064		1,978	2,059
Löslichkeit in Chromsäure	98,4 Proz.	96,5 Proz.	90,7 Proz.	70 Proz.	60,4 Proz.	

Bemerkenswert an den Ergebnissen der Tabelle 4 ist das verhältnismäßig langsame Abfallen der Adsorption von Zuckermelasse gegenüber der von Phenol. Sie entspricht der früher geäußerten Anschauung, daß die Melasseentfärbung zum Teil nur als eine Klärung von kolloiden gefärbten Schwebestoffen aufzufassen und insofern mit einer Ultrafiltration vergleichbar ist. Bei der Behandlung der Bewertung aktiver Kohlen für Industriezwecke und ihrer scheinbaren spezifischen Wirksamkeit soll auf diesen Punkt nochmals eingegangen werden.

Röntgenographische Untersuchung der Supra-Norite.[15])

(Unter Mitarbeit von Herrn Dr. Fritz Ebert.)

Für diese Untersuchung wurde zunächst die Reihe der Supra-Norite (Tabelle 3, Reihe 1) herausgegriffen. Die Röntgenogramme, welche wir mit diesen Kohlen erhalten haben, sind auf Tafel 1 in Nr. 6—2 und Nr. 11 wiedergegeben. in Nr. 1 ist des Vergleichs wegen auch dasjenige von reinem Achesongraphit beigefügt.

[14]) Ruff u. Mautner, Zeitschr. f. angew. Chem. **40**, 428—34 (1927).

[15]) Röntgenographische Untersuchung aktiver Kohlen u. ähnl. Siehe auch Iwao Ogawa, Biochem. Zeitschr. **172**, 249 (1926); Pelayo Poch, Anales soc. espanola Fis. Quim **21**, 291—304; C. 1923, III, 1063; Genshichi Asahara, Japan. Journ. of Chem. **1**, 35—41 (1922); C. 1923, III, 1595; 34 verschiedene C-Arten untersucht; K. A. Hofmann u. C. Röchling, (B. **56**: 2071—76; C. 1923, III, 1303) Glanzkohle als Übergang zwischen Graphit und Diamant; u. U. Hofmann B. **59**, 2433—44; C. 1927, I, 869; O. Ruff, Schmidt u. Olbrich, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **148**, 313 (1925); C. 1926, I, 605; O. Ruff, Mautner u. Ebert, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **167**, 185—89 (1927); O. Ruff, F. Ebert u. F. Luft, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **170**, 49—61 (1928).

Nr. 6 reiner Supra-Norit
„ 5 Supra-Norit 20 Minuten bei 1500° erhitzt
„ 4 „ 80 „ „ 1500° „
„ 3 „ 80 „ „ 2000° „
„ 2 „ 80 „ „ 2500° „
„ 11 „ 80 „ „ 2700° „

Die Aufnahmen sind in der üblichen Weise nach dem Debye-Scherrer-Verfahren mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlung und etwa 50 KV aus einer Hadding-Siegbahnröhre gemacht worden. Die Belichtungszeit war für alle Aufnahmen die gleiche.

Man beobachtet, daß mit steigender Temperatur von 6—2 und 11 die Merkmale kristalliner Ordnung immer mehr erkennbar werden, aber selbst bei 2500° zu einem vollständigen Graphitdiagramm (Nr. 1) noch nicht ausreichen, obwohl bei dieser Temperatur die Aktivität schon fast verschwunden ist. Der Zunahme des Grades der Einordnung der Kohlenstoffatome in das Graphitgitter entspricht die Abnahme der Aktivität. Aber erst bei 2700° (Nr. 11) ist die Aktivität praktisch verschwunden und es erscheint die Einordnung soweit durchgeführt, daß sämtliche Kohlenstoffatome die Plätze innehaben, welche im hexagonalen Graphitgitter gefordert werden. Trotzdem ist die Größenordnung der kristallinen Komplexe auch dann noch sehr klein, so daß eine bemerkbare Verbreiterung der Interferenzlinien feststellbar ist und eine Schätzung der Größe der kristallinen Einzelteilchen auf 1μ möglich ist.

Die Wirkung des Zeitfaktors auf den Ordnungsgrad zeigen die Aufnahmen Nr. 4 und 5 der 20 Minuten bis 80 Minuten auf 1500° erhitzten Kohle durch die Veränderung ihrer Spektrallinienbreite, sie entspricht der Verminderung der Aktivität dieser Kohlen. Bei diesen Schlüssen ist freilich zu berücksichtigen, daß ein Röntgenphotogramm Einzelheiten der Zusammenordnung der Atome oder Moleküle nur in untergeordnetem Maße zeigen kann, vielmehr die Wirkung dieser unter sich sicher verschiedenen Einzelteilchen summiert bringt und darum einen gewissermaßen integrierenden Charakter hat. Dementsprechend kann eine Linienverbreiterung bedingt sein durch das Vorhandensein durchweg gleicher, wie auch verschieden großer, in der Größe um einen Mittelwert schwankender kristalliner Teilchen. Die Größenordnung der Teilchen darf nur 1μ nicht wesentlich überschreiten; die untere Grenze ihrer Größe kann dabei vollständig im Gebiet atomarer Abstände liegen und auch Teilchen praktisch ungeordneter Art (amorphe Teilchen) enthalten.

Demnach sind die folgenden Möglichkeiten zu erörtern. Es kann die Abnahme der Aktivität und die Verschärfung der Interferenzen mit der Temperatur veranlaßt sein:

1. durch ein gleichmäßiges Wachsen der Größe an sich schon graphitischer Teilchen von jenseits der Größenordnung röntgenographischer Feststellbarkeit zu immer größeren graphitischen Komplexen, derart, daß die Aktivität selbst nur eine Funktion der Größenordnung dieser Teilchen ist;

2. durch die Abnahme der Zahl ungeordneter bzw. ungesättigter Kohlenstoffatome, von denen angenommen wird, daß sie die Adsorptionsfähigkeit bestimmen, indem sich diese in ein Graphitgitter einordnen und so ihren ungesättigten Charakter einbüßen, und durch das gleichzeitige Anwachsen einzelner graphitischer Komplexe, welches die Aktivität nicht beeinflußt.

Um neue Unterlagen für die Erörterung beider Möglichkeiten zu gewinnen, haben wir Mischungen von frischem, hochaktivem (Nr. 6) und praktisch inaktivem 2700°-Supra-Norit hergestellt und von diesen Mischungen Röntgenogramme angefertigt, und zwar:

Nr. 12 aus 50 Proz. Supra-Norit frisch und 50 Proz. 2700° Supra-Norit
„ 13 „ 80 „ „ „ „ 20 „ 2700° „ „
„ 14 „ 96 „ „ „ „ 4 „ 2700° „ „

Es sollte sich zeigen, ob mit der Verminderung des Gehalts an sicher kristallinem Supra-Norit etwa eine Verbreiterung der Spektrallinien stattfindet oder ob sich irgendwelche Inhomogenitäten innerhalb der Spektrallinien bemerkbar machen.

Die Betrachtung unserer Röntgenogramme lehrt, daß die Wirkung der Mischung tatsächlich eine Verbreiterung der Spektrallinien ist, derart, daß eine Verminderung des Zusatzes von kristallinem Material der Korngröße des 2700°-Supra-Norits ebenso linienverbreiternd wirkt (siehe Nr. 12 und 13), wie eine Verringerung der Größe dieser Teilchen, und daß z. B. 4 Proz. des 2700°-Supra-Norits sich noch nicht bemerkbar machen (Nr. 14).

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß die Abnahme der Aktivität mit dem Erhitzen einer aktiven Kohle ebensowohl mit der ersten wie mit der zweiten Annahme erklärt werden könnte. Trotzdem entscheiden wir uns für die zweite, weil die Größe der Teilchen inaktiver Kohlen unter Umständen so gering sein (d. h. nur wenige Atome Durchmesser haben) kann, daß ihre Unterscheidung von Teilchen aktiver Kohlen mit etwa gleicher Größenordnung anders als durch den Grad der Ordnung der in diesen Teilchen eingebauten Atome kaum mehr

eine Erklärung finden kann. Gegenüber früheren Versuchen[2])[3]), die ergaben, daß sich eine nur auf 1500° vorerhitzte Erlenholzkohle kaum mehr aktivieren läßt, überrascht die große Temperaturbeständigkeit der aktiven Kohle, insbesondere des Supra-Norits, der nach einem Erhitzen auf 2500° noch immer 5 Proz. Aktivität haben kann. Das überraschende Moment verschwindet aber mit der Vorstellung, daß die natürlichen Holzkohlen nach dem Verkoken eine dünne graphitische Haut besitzen, deren Keimwirkung bei stärkerem Erhitzen die Graphitierung nach der Tiefe zu beschleunigen muß. Es ist uns gelungen, in dem noch nicht aktivierten Ausgangsmaterial des Supra-Norits — d. h. einer höchstens auf 850° vorerhitzten Holzkohle — eine offensichtlich von dieser Haut herrührende Andeutung von Interferenzlinien festzustellen (Nr. 7) und deren Verstärkung beim Erhitzen auf 1200° (Nr. 8), 1500° (Nr. 9) und 1800° (Nr. 10) zu verfolgen. Ein sorgsamer Vergleich von Nr. 6 (Supra-Norit) und Nr. 7 (Ausgangsholzkohle) läßt die stärkere Andeutung graphitischer Interferenzen im Ausgangsmaterial gegenüber dem von der graphitischen Haut durch die Aktivierung weitgehend befreiten Fertigprodukt wohl erkennen.

Wesentlich schärfere graphitische Interferenzen als der höchstaktive Supra-Norit zeigen die weniger stark aktiven Kohlen Karbon I (Nr. 15) und Karbon IV (Nr. 16); es mag dies als ein Beweis dafür angesehen werden, daß die Fernhaltung bzw. Entfernung des Graphits bei der Herstellung dieser Kohlen weniger vollkommen geglückt ist als beim Supra-Norit, und daß dementsprechend auch die Aktivität nicht hat auf gleiche Höhe gebracht werden können. Gleichzeitig lehren die Beobachtungen, daß die Intensität verbreiterter graphitischer Interferenzen für sich allein noch keinen Anhalt für die Beurteilung der Aktivität einer Kohle gibt. Wohl sind die Interferenzen bei allen hochaktiven Kohlen schlecht oder gar nicht entwickelt; aber es gibt auch fast interferenzfreie inaktive Kohlen — die Formen des parakristallinen Kohlenstoffs.

Noch eine andere merkwürdige Tatsache enthüllen unsere Röntgenogramme, wenn sie mit denjenigen des Graphits sorgsam verglichen werden. Die Intensität der von Prismenflächen herrührenden Spektrallinien ist (bei Zugrundelegung der jetzt erwiesenen hexagonalen Struktur des Graphits) selbst noch bei 2700°-Supra-Norit stärker als es dem normalen Intensitätsverhältnis entspricht. Es läßt diese Beobachtung auf ein bevorzugtes Wachstum in der Richtung bestimmter kristallographischer Achsen schließen; ihre weitere Auswertung soll einer besonderen Veröffentlichung des Herrn Dr. Fritz Ebert vorbehalten bleiben.

Abschnitt III.

Die Verschiedenheit der Kohlen und ihre Wirkung.

In den nachstehenden Tabellen haben wir versucht, die verschiedenen Kohlen nach den Verschiedenheiten ihrer Struktur und ihres Adsorptionsvermögens gegenüber Gasen und gegenüber gelösten Stoffen zu ordnen, und zwar solchen mit relativ kleinen Molekülen wie Phenol, mittelgroßen wie Methylenblau und großen wie Kongorot (Tabelle 7). Die uns bei der Beurteilung dieses Adsorptionsvermögens leitenden Gedanken waren etwa die folgenden.

Die Verschiedenheiten des Adsorptionsvermögens obengenannten Stoffen gegenüber sind bedingt in erster Linie durch die Intensität (a) und Quantität (b), in zweiter durch die Polarität (c) der Anziehung der an der Oberfläche der Kohlen wirksamen Kraftlinienbündelpaare.[1]) Bei der Verwendung nicht besonders sorgsam gereinigter Kohlen haben auch deren Verunreinigungen (d) eine nicht zu vernachlässigende Bedeutung.

a) Die Intensität der Anziehung hängt ab von dem Ordnungsgrad der sie liefernden C-Atome oder Atomgruppen, und der Tiefenlage ihres Ursprungs unter der Oberfläche. Graphitisch geordnete Atome unterhalb der Oberfläche haben praktisch keine Wirkung nach außen, die in der Oberfläche gelegenen nur eine sehr geringe, und nur die an den Ecken und Kanten gelegenen eine etwas größere. Kristallin weniger gut ausgerichtete Atome haben eine entsprechend ihrem Ordnungsgrad verschiedene Wirkung. Sie ist um so stärker, je weniger die Anordnung der Atome der Forderung nach bestmöglichem Energieausgleich entspricht, und je näher diese Atome an der Oberfläche liegen. Schon etwa drei Lagen graphitisch geordneter Atome über ihnen dürften die Streuung der Kraftlinien ihrer unausgeglichenen elektromagnetischen Kraftfelder aus der Oberfläche heraus unmöglich machen. Allein die Zahl der aus der Flächeneinheit austretenden, gestreuten Kraftlinien ist es, welche die Intensität der Anziehung eines wirksamen Bündelpaares bestimmt.

b) Die Quantität der Anziehung ist gegeben durch die Zahl der auf der Flächeneinheit austretenden Bündelpaare. Sie ist vor allem abhängig von der Ausdehnung der Oberfläche und endlich von der Größe der adsorbierbaren Moleküle.

Die Ausdehnung der Oberfläche einer Kohle ist um so größer, je geringer die Stärke ihres Grundkörpers ist; sie ist besonders groß, wenn dieser eine lamellare oder sehr fein disperse oder stark zerklüftete

Beschaffenheit hat. Letztere ist besonders dann gegeben, wenn die Kohle durch eine rohe und rasche Zersetzung organischer Stoffe solcher Art entstanden ist, daß aus einem festen oder festgewordenen Gerüst kohlenstoffreicher Substanz einzelne C-Atome oder -Atomgruppen verschwinden, und „Atomlücken" hinterlassen, wie vor allem bei den Kohlen aus Kohlehydraten.

Die Form der Oberfläche macht sich darum nicht bloß in der mehr oder weniger gekrümmten oder unregelmäßigen Beschaffenheit, sondern auch durch die Gegenwart der tief in den Grundkörper führenden Atomlücken bemerkbar, deren Weite dem Eindringen größerer Moleküle eine Grenze setzt (Tabelle 5). So kann es kommen, daß eine kleineren Molekülen gegenüber hochaktive Kohle größeren gegenüber weniger aktiv erscheint, weil diesen die Lücken zu eng sind, oder daß bei größeren Konzentrationen eines Adsorbendums durch die gleichzeitige Bindung mehrerer Moleküle am Eingang des Lückensystems dieser für den Zutritt weiterer Moleküle gesperrt wird. In dem letzten Fall wird man feststellen, daß eine gewisse Menge Kohle auf einmal zugegeben aus einer Lösung weniger viel adsorbiert, als wenn sie in mehreren kleineren Teilen zugegeben wird. Umgekehrt besteht aber auch die Möglichkeit, daß eine kleinen Molekülen gegenüber wenig aktive Kohle, gegenüber größeren Molekülen aktiver sein kann — nämlich (Tabelle 6) dann, wenn eine nur geringe Intensität der Anziehung besteht. Gegenüber größeren Molekülen reicht sie zu festerer Bindung trotzdem aus, weil sie durch eine größere Zahl von Bündelpaaren der Oberfläche gegenüber beansprucht werden kann.

c) Eine Polarität der Anziehung ist dann möglich, wenn die von den anziehenden Polen ausgehenden Kraftlinienbündel verschieden weit aus der Oberfläche heraustreten („streuen"), indem z. B. das vom negativen Pol ausgehende Bündel in der Hauptsache innerhalb der Oberfläche verläuft, das positive aber außerhalb, derart, daß die zu beiden gehörige Nullfläche des Potentials praktisch innerhalb der Oberfläche bleibt. Da der Verlauf der Kraftlinien nicht allein durch die Kohle, sondern auch durch die polarisierende Wirkung des sie umgebenden Mediums bestimmt wird, so wird durch die Polarität der Linien eine Orientierung der adsorbierten Moleküle entsprechend ihrer eigenen Polarität veranlaßt, und die Intensität der Anziehung verändert. Im allgemeinen scheint an der Kohle die positive Streuung etwas stärker zu sein als die negative; denn Säuren werden unter vergleichbaren Verhältnissen stärker adsorbiert als Basen.

d) Der Einfluß der Verunreinigungen auf das Adsorptions-

vermögen ist durch die Arbeiten von Bartell, Miller[33]) und seinen Mitarbeitern, sowie von Kolthoff[28]) so eindeutig sichergestellt worden, daß er keiner allgemeinen Erörterung mehr bedarf. Wir können uns darauf beschränken, einige Sonderfälle zu besprechen.

Quantität und Intensität der Adsorption.

Adsorptionsvermögen nicht aktivierter Holzkohlen und des Azetylenrußes.

Die folgende Tabelle 5 zeigt das Ansteigen des Adsorptionsvermögens einer Holzkohle bei Abnahme der Korngröße. Es ist darauf zurückzuführen, daß durch die Zerkleinerung die Zahl der zugänglichen Poren vergrößert wird. Die angewandte Holzkohle war das Ausgangsmaterial für Norit.[16])

Tabelle 5.

Korngröße und Adsorptionsvermögen einer nicht aktivierten Holzkohle.

Korngröße mm	Adsorption aus Lösungen von		
	1 Proz. Phenol mg	0,1 Proz. Methylenblau mg	0,1 Proz. Kongorot mg
1	28,4	0,1	3
0,25	38,9	0,4	5,7
0,01	62,4	3,8	7,7
Norit (als Vergleich)	190	180	

Die Zahlen dieser Tabelle zeigen das — im Vergleich zum Norit (der aus dieser Holzkohle durch Aktivierung hergestellten aktiven Kohle) — geringe Adsorptionsvermögen; ganz besonders auffallend ist das geringere Adsorptionsvermögen der Holzkohle für Farbstoffe im Vergleich zur Adsorption von Phenol. Wir deuten das geringe Adsorptionsvermögen für grobdisperse Stoffe mit dem Vorhandensein sehr enger Poren, die für die großen Teilchen der Farbstoffe kaum zugänglich sind. Beim Graphit sind derartige Poren überhaupt nicht vorhanden, und bei den aktivierten Kohlen sind sie eben durch den

[16]) Soll nach G. Tanner (Ind. and Engin. Chem. **17**, 1191—93; C. 1926, I, 1261) Birkenholzkohle (Betula occidentalis) sein. Identifizierung auch anderer Holzkohlen. Siehe auch Juon, Stahl und Eisen **24**, 1230—38 (1904).

Prozeß der Aktivierung genügend erweitert[17]), um auch den großen Molekülen und kolloiden Teilchen Zugang zu der „inneren Oberfläche" zu gewähren. Beim Azetylenruß sind bereits bei der Herstellung genügend weite Hohlräume gebildet; es ist für das Bild, das man sich von der Adsorption an Kohle zu machen hat, sehr wichtig festzuhalten, daß sich der aktivierte Azetylenruß in seiner Aktivität gegen grobdisperse „Lösungen" von dem inaktiven Ruß praktisch gar nicht unterscheidet, wogegen das Adsorptionsvermögen für Phenol durch die Aktivierung von 4,5 Proz. auf etwa 20 Proz. ansteigt.

Tabelle 6.

Adsorptionsvermögen des Azetylenrußes.

	Aktivität gegen			
	Phenol Proz.	Zuckermelasse Proz.	Kongorot Proz.	Methylenblau Proz.
Supra-Norit (als Vergleich)	etwa 50	völlig entfärbt	völlig entfärbt	völlig entfärbt
Acetylenruß nicht aktiviert	4,5	71,5	98	45
Acetylenruß mit CO_2 aktiviert. . .	19,6	76,5	99	99,97

Die in der Tabelle wiedergegebenen Zahlen zeigen deutlich das Verhalten des aktivierten und nichtaktivierten Rußes gegen gelöste Stoffe verschiedener Dispersität. Die Aktivierung des Rußes[18]) drückt sich nur in der verstärkten Adsorption den Lösungen des Phenols gegenüber aus; die weit größeren Teilchen des Methylenblau werden auch schon vom nicht aktivierten Ruß stark adsorbiert, ihre Adsorption wird durch Aktivieren des Rußes nur verstärkt. Die kolloiden Lösungen des Kongorot und der Zuckermelasse werden aber vom nicht aktivierten Ruß praktisch ebenso stark adsorbiert wie vom aktivierten Präparat — eine Tatsache, die ein technisches Interesse haben könnte

[17]) Durch „Aktivierung tritt eine Erweiterung der Kapillaren ein" J. C. Philipp, S. Dumill u. O. Workmann, Journ. Chem. Soc. London **117**, 362–69; C. 1920, IV, 755. Abhängigkeit der Sorptionsgeschwindigkeit von der Korngröße: J. Syrkin u. L. Bernstein, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **152**, 73—90; C. 1926, I, 3594. Durch Aktivierung wird die Größe u. d. Natur der Oberfläche verändert: F. H. Constable, Nature **118**, 730 (1926); C. 1927, I, 561.

[18]) Über Aktivität von Rußen siehe auch Glaßner u. Suida (Ann. **361**, 353—62; C. 1908, II, 549).

und auf die Frage der „selektiven" Adsorption für bestimmte Stoffe ein neues Licht wirft. Durch Wahl der in ihrem Gefüge dem Azetylenruß entsprechenden Adsorptionskohlen kann die „selektive" Adsorption der kolloiden Bestandteile gefördert werden, ohne daß wesentliche Mengen des gleichzeitig anwesenden molekular-dispers gelösten Stoffes adsorbiert werden — also Bedingungen geschaffen werden, wie sie in der Zuckerfabrikation oder bei der Entfärbung von Schiller-Weinen erwünscht sind.[19])

Umgekehrt könnte diese Erscheinung benutzt werden, um die Größe der gelösten Teilchen zu bestimmen oder zumindest ihre Größenordnung relativ zu anderen gelösten Stoffen einzugrenzen. So kann aus der Tabelle 5 die dort gewählte Reihenfolge auch für die Teilchengrößen der gelösten Stoffe als gültig angenommen werden.

Aus dem Gesagten geht hervor: Für die Adsorption der Stoffe aus echten Lösungen ist der Ordnungsgrad der Oberflächenatome maßgebend.

Die Adsorption grobdispers gelöster Stoffe wird durch genügend weite Poren des Materials gefördert, und zwar so, daß erhebliche Adsorption auch dann eintritt, wenn die Oberfläche der Poren mit einer graphitischen Haut überzogen ist.

Eine Übersicht über das Gesagte gibt die Tabelle 7.

---

[19]) Ähnlich verhält sich Kaolin. Albumosen werden stark adsorbiert, Aceton und Essigsäure aber nicht. [Michaelis u. Rona, Biochem. Zeitschr. **15**, 196—216 (1908); C. 1909, I, 616 und Biochem. Zeitschr. **25**, 359—66; C. 1910, II, 272] — Talk verhält sich wie Kaolin und Ruß. [Rohland, Biochem. Zeitschr. **25**, 420—24; C. 1910, II, 272.] Nur kolloide und kompliz. Farbstoffe werden adsorbiert.

Daß die Adsorption eine allgemeine Oberflächenerscheinung ist, zeigen z. B. die häufig mit recht guter Übereinstimmung wiederholten Versuche an Glaslamellen u. ä.; Bancelin (Compt. rend. **158**, 791—92; C. 1914, I, 1478) bestimmt die von einem cm² Glasoberfläche adsorbierte Farbstoffmenge mit . . . . . $4 \cdot 10^{-7}$ bis $2 \cdot 10^{-8}$ g.

(Welche Farbstoffe verwandt wurden, wird nicht mitgeteilt.) G. C. Schmidt u. F. Durau (Zeitschr. f. phys. Chem. **108**, 128—50; C. 1924, I, 2674) Methylviolett pro cm² . . . . . $2 \cdot 10^{-7}$ g.

F. Paneth u. Radu (Ber. **57**, 1221—25; C. 1924, 923) an Diamantpulver Methylenblau pro cm² . . . . . $1 \cdot 10^{-7}$ g.

K. van der Grinten (Journ. Chim. Phys. **23**, 209—37; C. 1926, I, 3309) Kristallviolett pro cm² . . . . . $1 \cdot 10^{-7}$ g.

Daß diese Aktivität den verschiedensten Grenzflächen in gleichem Maße eigen ist, zeigen die Versuche von Donnan u. Barker (Proc. Royal Soc. London, A **85**, 557 (1911), die an der Grenzfläche Flüssigkeit/Luft eine Adsorption von Nonylsäure pro cm² . . . . . $1{,}5 \cdot 10^{-7}$ g gefunden haben.

Die auffallende Übereinstimmung der Ergebnisse dieser Versuche ist nicht zuletzt darin begründet, daß die angewandten gelösten Stoffe alle recht große organische Moleküle darstellen.

Tabelle

Übersicht über die Abhängigkeit des Adsorptionsvermögens stoff-

	Entstehung	Grundkörper
1. Graphit	Abscheidung des C bei sehr hohen Temperaturen, die die graphitische Struktur begünstigen	graphitisch
2. Glanzkohlenstoff	Langsame Abscheidung von C aus C-haltigen Gasen an glatten Oberflächen; die langsame Ausscheidung begünstigt graphitische Struktur. Siehe auch 6 und 8	parakristallin bis graphitisch
3. Nicht aktivierter, inaktiver Kohlenstoff	Thermische Zersetzung kohlenstoffhaltigen Materials. a) Holz- und Tierkohlen aus organisierter Materie. b) Zuckerkohle z. B. aus nicht organisierter Materie	mehr oder weniger porös, „amorph". Von Spalten und Poren durchzogen, deren Weite bis zu molekularen Dimensionen hinabreicht und dann besonders wirksam ist
4. aktivierter, aktiver Kohlenstoff	Entfernung der graphitischen Schicht, welche die Oberfläche der unter 3. genannten Kohlen bedeckt. Aktivierung durch überhitzten H_2O-Dampf, CO_2- oder Flammengase bei 800—1000° C	wie bei 3.
5. Nicht aktivierter, aktiver Kohlenstoff	Zersetzung kohlenstoffhaltigen Materials (z. B. Zellulose) durch Entwässerung mit z. B. $ZnCl_2$ oder Alkalien, Alkaliphosphaten usw. Es entsteht von Anfang an eine Kohle ohne Graphitschicht (nackte Kohle)	wie bei 3.
6. Nicht aktivierte, inaktive Ruße	Durch unvollständige Verbrennung C-haltiger Gase bei 800° (Benzol-, Stearin-, Acetylenruß) oder höheren Temperaturen (Teerölruß 1400°). Abscheidung an z. B. FeO (Darstellung von CO-Ruß) begünstigt die Bildung graphitischen Rußes	Schaumartiges Gefüge, also sehr schwacher Grundkörper
7. Aktivierte aktive Ruße	Durch Aktivierung der unter 6 genannten mit relativ großem Abbrand, zufolge Zerstörung ganzer Lamellen (etwa 30 Proz. Abbrand bei 20 Proz. Phenolaktivität). CO-Ruß auch bei 55 Proz. Abbrand nicht über 7 Proz. aktivierbar	wie bei 6
8. Nicht aktivierte aktive Ruße	Durch explosive Zersetzung von Graphitsäure bei niedriger Temperatur (80—100° C) und Gasentwicklung (CO, CO_2). Bildungsbedingungen für „amorphen C" sind gegeben: schnelle Bildung, niedrige Temperatur, große Dispersität durch gleichzeitige Gasentwicklung	wie bei 6

*) Als Maß der Intensität wird das Adsorptionsvermögen gegen verschiedene Adsorbenda angewandt. Eine große Intensität (1) zeigt sich durch starke Adsorption relativer kleiner Moleküle aus Lösungen, eine geringe Intensität (3) dadurch, daß nur

7.

von dem Bau verschiedener aschefrei gedachter Kohlenformen.

Absättigung der Oberfläche	Form	Adsorptionsvermögen	
		Quantität	Intensität*)
Bis auf einzelne Eckatome sind die Oberflächenatome im wesentlichen abgesättigt	ebene Oberfläche mit Kanten und Ecken	sehr gering	3
wie 1.	eben	sehr gering	3
wie 1.	gekrümmt durch die Ausbildung von Atomlücken, die zum Teil durch eine graphitische Haut verschlossen sind	gering	2
Ungeordnete Oberflächenatome, also zur Bindung von Fremdmolekülen geeignet	wie 3., die Atomlücken sind durch den Aktivierungsvorgang geöffnet bzw. erweitert	sehr groß	1
wie 4.	wie 4., aber stärker dispers, größeres Porenvolum und damit auch Schüttvolum	sehr groß	1
Je nach Entstehung (Temperatur, Bildungsgeschwindigkeit und katalytische Wirkung der Metalle und Oxyde) mehr oder weniger stark graphitisch, also abgesättigt	gekrümmte Lamellen aus Kohlenstoff	gering	2
wie 4.	wie bei 6	groß	1
wie 4.	wie bei 6	groß	1

grobdispers-gelöste Stoffe und Gase in größeren Mengen adsorbiert werden, und eine mittlere Intensität (2) ist dadurch gekennzeichnet, daß neben grobdispersen Teilchen in größeren Mengen auch kleine Teilchen in geringem Betrage adsorbiert werden.

Polarität der Adsorption.

Bei der Untersuchung der Polarität des Adsorptionsvermögens des Kohlenstoffs ist es nötig, immer im Auge zu behalten, daß der gelöste Stoff unter der Anziehungskraft des Lösungsmittels und der C-Atome steht, die Adsorption also die Resultierende dieser entgegengesetzt wirkenden Kräfte ist. Es folgt daraus, daß der Vergleich der Adsorption zweier Stoffe aus demselben Lösungsmittel oder eines Stoffes aus verschiedenen Lösungsmitteln nicht ohne weiteres möglich ist. Der Einfluß des Lösungsmittels geht aber, und das ist für die Betrachtung der polaren Eigenschaften der Adsorptionskräfte wichtiger, noch weiter, denn man muß die gerichtete Lage großer, mit charakteristischen Gruppen ausgezeichneter Moleküle in der Grenzfläche einer Flüssigkeit berücksichtigen. Langmuir hat in seinen Arbeiten über die Lage der Ölsäuremoleküle in dünnen Filmen auf einer Wasseroberfläche wahrscheinlich gemacht, daß die stärkst polare Gruppe — in diesem Falle die Carboxyl-Gruppe — nach dem Flüssigkeitsinnern gerichtet ist, wogegen die in sich weitgehend abgesättigten CH_3-Gruppen nach dem Gasraum streben. Es wird also die etwa vorhandene Polarität der Kohlenstoffaffinitäten auch nur unter Berücksichtigung der Wirkung des Lösungsmittels zu beurteilen sein.

Wir ziehen diese Betrachtungsweise[20]) (gegenseitige Beeinflussung der Moleküle des Adsorbendums und der des Adsorbens) der Betrachtung der Wirkung der Oberflächenspannung vor, weil die Deutung der orientierten Adsorption erleichtert wird und ihr heuristischer Wert für Versuche in dieser Richtung größer ist. Wie Freundlich[21]) selbst betont, besteht zwischen beiden Anschauungsweisen kein Widerspruch, denn die Oberflächenvalenzen bedingen selbst die Oberflächenspannung, und die Erniedrigung der Oberflächenspannung ist auf die Absättigung dieser Oberflächenkräfte zurückzuführen.

Adsorption von Salzen und ihre hydrolytische Spaltung.

Wohl keine der Fragen über das Adsorptionsvermögen des Kohlenstoffs hat eine so häufige Bearbeitung erfahren, wie die der Adsorption von Elektrolyten. Die Meinungen schwankten immer zwischen zwei Polen, nämlich der Adsorption der undissoziierten Moleküle oder äquivalenter Mengen der beiden Ionenarten[22]) auf der einen Seite und der bevorzugten Adsorption des einen Hydrolysenproduktes auf der anderen.

[20]) Siehe auch H. Freundlich, Kapillarchemie (3. Aufl.), 317.

[21]) Zellulose-Chemie **7**, 61 (1926) (Beilage zu „Der Papierfabrikant").

[22]) E. Hägglund, Zeitschr. f. physiol. Chem. **64**, 294—301 (1910); C. 1910, I, 788; P. Rona u. L. Michaelis, Biochem. Zeitschr. **94**, 240—60 (1919); C. 1919, III, 409; P. Rona u. L. Michaelis, Biochem. Zeitschr. **97**, 57—84 (1919); C. 1919, III, 341; P. Rona u. L. Michaelis, Biochem. Zeitschr. **97**, 85—96 (1919); C. 1919, III, 942; N. Schilow u. L. Lepin, Zeitschr. f. phys. Chem. **94**, 25—71

Solange man Kohlen, die anorganische Salze als Asche enthielten, zu den Versuchen verwandte, mußten die Verhältnisse wegen des Austausches zwischen den Ionen in Lösung und den Ionen der löslichen Aschenbestandteile („Austauschadsorption")[23]) zur Unklarheit über die Deutung der Versuchsergebnisse führen.

Einen großen Fortschritt brachten, durch Verwendung aschefreier Kohlen die Arbeiten von F. A. Bartell und E. J. Miller[34]) dahingehend, daß bei den meisten anorganischen Salzen eine spaltende Adsorption unter Bevorzugung des sauren Bestandteiles stattfindet; bei Salzen des K, Na usw. wird also die von der Kohle abfiltrierte Lösung basisch reagieren, ebenso bei Adsorption saurer Farbstoffe. Die Bevorzugung der Säuren drückt sich auch darin aus, daß anorganische Säuren zwar schwach, aber deutlich, dagegen die Basen ähnlicher Molekulargröße (NaOH, KOH usw.) nicht oder negativ adsorbiert werden.

Auf der anderen Seite wird bei Adsorption basischer Farbstoffe[24]) und der Salze mancher organischer Basen der basische Bestandteil (wegen der stärkeren Adsorbierbarkeit großer organischer Moleküle aus wässeriger Lösung) bevorzugt adsorbiert; die restliche Lösung wird sauer.

Das Auftreten freier Säure beim Zusammenbringen von Ag-, Au-[26]) und Hg-Salzen mit aktiver Kohle ist weniger die Folge einer Hydrolyse dieser Salze als eine solche der reduzierenden Wirkung der aktiven Kohle bzw. der Oxydierbarkeit ihrer Oberfläche[25]).

1920); C. 1920, I, 765; H. Hartleben, Biochem. Zeitschr. **115**, 46—51 (1921); C. 1921, I, 826; Sven Odén u. E. W. Langelius, Journ. of Physical Chem. **25**, 385—98; C. 1922, I, 390; Sven Odén u. H. Anderson, Journ. of Physical Chem. **25**, 311—31 (1921); C. 1921, III, 1306; N. Schilow u. Lepin, Nachr. der Lomonossow-Ges. C: 1922, III, 541; I. M. Kolthoff, Koning. Akad. Amsterdam **33**, 500—508; C. 1924, II, 2321; N. Zelinsky u. A. Balandine, Bull. Soc. Chim. (4) **39**, 1508—15 (1926); C. 1927, I, 574; V. Bourmat, Compt. rend. **149**, 1366—68; C. 1910, 984; H. Lachs u. L. Michaelis, Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 1—5 (1911); C. 1911, I, 368; H. Lachs u. L. Michaelis, Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Koll. **9**, 275—82; C. 1912, I, 970; K. Estrup, Kgl. dansk. V. S. Forh. 1912, 2, 127—51; C. 1912, II, 2007; J. N. Mukherjee, Phil. Mag. (6), **44**, 321—46; C. 1923, III, 709; Chr. Kroetz, Biochem. Zeitschr. **153**, 173—84 (1924); C. 1925, I, 1961; N. Schilow u. Tschepelewetzky, Zeitschr. f. phys. Chem. **123**, 248—60; C. 1926, II, 2886.

[23]) H. Freundlich u. Masius, Van Bemmelen Festschr. (Koll.-Zeitschr.) 88—101 (1910); C. 1511, I, 948; K. Estrup, Kgl. dansk. Forh. 1913, 1, 13—45; C. 1913, 2, 1102; J. M. Kolthoff, Koll.-Zeitschr. **30**, 35—44; C. 1922, III, 412 siehe dazu Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. **30**, 254—60; C. 1922, III, 412; J. N. Mukherjee, Quart. Journ. Indian Chem. Soc. **2**, 191—224 (1925); C. 1926, I, 1380.

[24]) Siehe auch Freundlich u. Losew, Zeitschr. physikal. Chem. **59**, 284—312; C. 1907, II, 274; R. Haller, Koll.-Zeitschr. **24**, 56—66 (1919); C. 1919, I, 896.

[25]) Ruff, Ebert u. Luft, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1928 (im Druck).

[26]) Brussow, Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide **5**, 138; C. 1909, II, 1207. Avery, Journ. Soc. Chem. Ind. **27**, 255 (1908).

Hierher gehören auch die Beobachtungen von Schilow und Nekrassow[28]) über die Reduktion komplexer Kobalti-Ionen zu Kobalto-Ionen und Ferri- zu Ferro-Ionen bei ihrer Adsorption aus Lösungen. Jedoch sind diese Beobachtungen noch nicht so weit geklärt, als daß sie schon zuverlässig eingereiht werden könnten; doch steht fest, daß aus Lösungen komplexer Salze (was im übrigen a priori anzunehmen war) die im Komplex vereinten Salze nicht gleich stark, sondern von Metall zu Metall verschieden, vor allem nach Maßgabe ihrer und der Komplexe Löslichkeit adsorbiert werden[27]) [28]).

Die mühsamen und erfolgreichen Arbeiten von Bartell, Miller und ihrer Schule finden eine interessante Ergänzung (und im wesentlichen auch eine Bestätigung) in der kürzlich erschienenen Mitteilung von J. M. Kolthoff über die Elektrolytadsorptionen an reiner aschefreier Kohle.[29])

Die Ergebnisse der Arbeiten beider Autoren können wie folgt zusammengefaßt werden: Die ungeordneten Kohlenstoffatome an der Oberfläche des aktiven Kohlenstoffs adsorbieren von den meisten anorganischen Salzen vor allem das saure Hydrolysenprodukt, und die Lösung wird basisch. Die Adsorption hat hier polaren Charakter. Die Polarität des Adsorptionsvermögens ist relativ gering, da der Umfang der Hydrolyse bei Salzen aus etwa gleich starken Säuren und Basen bescheiden ist. Bezüglich der Adsorption der reinen Säuren hat Kolthoff durch wiederholte Versuche festgestellt, daß sowohl das H-Ion als auch das Anion in äquivalenten Mengen adsorbiert werden — die Adsorption ist rein molekular.[30]) Bei den Salzen organischer Säuren mit anorganischen Basen tritt nach übereinstimmenden Ergebnissen von Bartell, Miller und Kolthoff neben der hydrolytisch bedingten auch eine merkbare (bzw. nach Kolthoff bereits vorwiegend) Salzadsorption ein.

Das Adsorptionsvermögen der Metallhydroxyde zeigt dem stärker polaren Charakter des Adsorbens entsprechend eine stärker ausgeprägte Polarität, wie im folgenden an einigen Beispielen gezeigt wird:

Wedekind und Rheinbold[31]) lassen eine durch Säure eben gebläute Lösung von Kongorot an Zirkonoxyd-Hydrat-Gel adsorbieren; es wird zunächst nur die blaue Säure adsorbiert, und diese gibt nach längerem Stehen oder Erwärmen wieder ein rotes Salz zwischen dem schwach basischen Zirkonoxyd und der ursprünglich blau gefärbten Säure. Ähnliches beobachtet Bayliss[32]) mit der blau gefärbten Kongosäure, die, an Aluminiumhydroxyd adsorbiert,

[27]) M. A. Rakusin u. A. N. Nesmejanow, Münch. med. Woch. **70**, 1409—10 (1923); C. 1924, I, 687.

[28]) Zeitschr. f. phys. Chem. **118**, 79—88 (1925 ; C. 1926, I, 1381.

[29]) J. M. Kolthoff, Rec. des trav. chim. des Pays-Bas, T. **46**, 549 (Oktober 1927).

[30]) Von Miller gelegentlich der Versuche über die invertierende Wirkung adsorbierter Säuren auf Zucker ebenso festgestellt: Miller u. Bandemer, Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 1686—97; C. 1927, II, 1678.

[31]) Wedekind u. Rheinbold, Ber. **52**, 1013—21 (1919); C. 1919, III, 209.

[32]) Bayliss, Proc. Roy. Soc. London **84**, B. 81 (1911).

blaue Flocken bildet. Diese färben sich, genau wie beim Zirkonhydroxyd, durch Bildung eines Aluminiumsalzes der Kongosäure wieder rot. Diese Fälle, wo das basische Adsorbendum mit einer Säure eine Adsorptionsverbindung als Vorstufe eines Salzes bildet, haben auch das entsprechende Analogon in der Adsorption von p-Nitrobenzalamidoguanidin (als Base) an Wolle (als Säure). Die gelbe Lösung des Nitro-Körpers gibt mit Säuren farblose Salze. Wenn das p-Nitrobenzalamidoguanidin in seiner gelben Lösung mit Wolle in Berührung gebracht wird, so färbt sich die Faser erst gelb (Adsorption) und wird beim Erwärmen farblos, durch Bildung eines Salzes mit den sauren Gruppen der Wolle[33]).

Verunreinigungen und vergleichende Bewertung der aktiven Kohlen des Handels.

Einfluß der Verunreinigungen auf das Adsorptionsvermögen der Kohle.

Für die Frage nach der Bedeutung der Verunreinigungen für das Adsorptionsvermögen der aktiven Kohlen ist es kennzeichnend, wie viele Arbeiten diesem Gegenstand schon gewidmet wurden, und wie häufig die Meinung darüber geändert worden ist. Gleichzeitig kann man in der Bedeutung, die diese Verunreinigungen tatsächlich haben, eine der wichtigsten Ursachen dafür sehen, daß die Literatur über aktive Kohlen einen solchen Umfang angenommen hat, da eben diese wechselnden Verunreinigungen die Reproduzierbarkeit der Versuche teils erschweren, teils unmöglich machen, ja häufig zu gegenteiligen Urteilen Anlaß geben. Allein der Stickstoffgehalt der Kohlen wird in etwa zwölf Arbeiten als für das Adsorptionsvermögen förderlich oder unwesentlich hingestellt. Diese Tatsache allein genügt, um zu zeigen, daß auch Fremdstoffe organischer Natur durch Reaktionen mit den gelösten Stoffen eine Adsorption vortäuschen können, und zwar eine Adsorption, die wiederum den Anschein einer „spezifischen" Adsorption haben kann, da mit bestimmten Verunreinigungen nur bestimmte gelöste Stoffe reagieren werden. Die Bedeutung anorganischer Aschebestandteile für das Auftreten der scheinbaren Austauschadsorption ist bereits im vorigen Absatz erwähnt worden. So wie bei der Untersuchung der Salzadsorption brachte auch hier die Verwendung reinster Kohlen eine endgültige Klärung. Vollkommen reine Kohlen verschiedensten Ursprunges zeigen tatsächlich eine weitgehende Übereinstimmung, wie aus der Betrachtung der Literatur im folgenden gezeigt wird.

Vergleichbar sind nach dem oben Gesagten aber nur solche Kohlen, die

[33]) Von Thiele beobachtet, mitgeteilt von Wedekind u. Rheinbold, Ber. **47**, 2150 (1914). Siehe auch H. Freundlich, Zellulose-Chem. **7**, 62 (1926).

a) einen gleichartigen Aufbau haben,
b) nicht derartig verunreinigt sind, daß chemische Reaktionen die Messung des Adsorptionsvermögens verfälschen,

und vor allem solche Adsorptionen, bei denen Moleküle ähnlicher Größenordnung beansprucht werden.

Vergleiche aktiver Kohlen sind in der Literatur bereits so häufig beschrieben, daß eine kritische Sichtung dieser Arbeiten unter Berücksichtigung des eben Vorgetragenen genügendes Material zu einem abschließenden Ergebnis liefert.

Wirkungsreihe aktiver Kohlen.

Für eine bestimmte aktive Kohle sei das Adsorptionsvermögen für eine Anzahl von gelösten Stoffen festgestellt und nach der Größe der Adsorption in eine Reihe angeordnet. Es fragt sich nun, ob diese Reihenfolge bei verschiedenen Kohlen bestehen bleibt, oder anders gesagt, ob eine Verminderung des Adsorptionsvermögens für einen der gelösten Stoffe auch eine entsprechende Verringerung des Adsorptionsvermögens für die anderen gelösten Stoffe zur Folge hat. Wenn die Reihenfolge bei verschiedenen Kohlen dieselbe bleibt, so hieße das nichts anderes, als daß es zur Bewertung einer aktiven Kohle genüge, die Adsorption irgendeines der Stoffe dieser Reihe zu bestimmen; aus dem Betrag wäre der graduelle Rückschluß auf die Adsorption eines anderen Stoffes zulässig. Es hieße aber auch, und das ist die theoretische Bedeutung dieser Betrachtungen, daß keine der untersuchten Kohlen ein nur gerade dieser Kohlensorte eigentümliches Adsorptionsvermögen für einen der gelösten Stoffe besitzt.

Literaturübersicht.

E. J. Miller[34]) (Journ. of Physical Chem. **30**, 1162—69; C. 1926, II, 2777), Adsorption aus Lösungen durch aschefreie Adsorptionskohlen[35]) verschiedensten Ursprunges (Blutkohle, Norit, aktivierte Zuckerkohle; (0,05 Proz. und weniger Asche). Alle zeigen ein starkes Adsorptionsvermögen für Benzoesäure, wogegen aus einer n/200-NaOH-Lösung kein NaOH adsorbiert wird. Die

[34]) Siehe auch F. G. Bartell und E. J. Miller, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 1866—80 (1920); C. 1923, I, 4; Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 1106—15; C. 1923, III, 585; E. J. Miller, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 1150—58; C. 1924, II, 597; F. E. Bartell u. E. J. Miller, Journ. of Physical Chem. **28**, 992—1000; C. 1924, II, 2321; E. J. Miller, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 1270—80; C. 1925, II, 1017; Journ. of Physical Chem. **30**, 1031—36; C. 1926, II, 1837; Journ. of Physical Chem. **31**, 1197.

[35]) Reinigung von Kohlen siehe auch: Ruff, Rimrott und Zeumer, Koll.-Zeitschr. **37**, 270 (1925); J. M. Kolthoff, Koningl. Akad. Amsterdam **33**. 500—508; C. 1924, II, 2321.

Reihenfolge der Adsorption der Säuren ist bei allen gereinigten Kohlen dieselbe, und zwar werden anorganische Säuren (HCl und H_2SO_4) am schwächsten und Benzoesäure am stärksten adsorbiert.

P. Honig (Kolloidchem. Beih. **22**, 345—419; C. 1926, II, 2674). Die auf S. 396 der Honigschen Arbeit wiedergegebene Tabelle vergleicht das Adsorptionsvermögen verschiedener Kohlen in m-Mol bei einer Endkonzentration von 5 m-Mol. Die Ergebnisse zeigt folgende Tabelle, in der gegenüber dem Original nur die Anordnung geändert und eine Korrektur (siehe die Berichtigungen: Kolloidchem. Beih. **23**, 473) angebracht worden ist.

Tabelle 8.

Vergleich verschiedener Handelskohlen.

Bei 5 m-Mol Endkonzentration werden von 1 g Kohle adsorbiert:

	Essigsäure m-Mol	Chinin m-Mol	Methylenblau m-Mol	Phenol m-Mol	Jod m-Mol
Kiefernholzkohle, nicht aktiviert	0,27	0,0	0,25	0,0	0,3
Norit	0.35	0,49	0,50	1,07	6,2
Carboraffin	0,54	0 56	1,26	1,75	4,3
Blutkohle	0,44	0,63	1,59	1,85	5,6
Supra-Norit	0 47	0,69	2,00	2,5	6,9

Diese Übersicht zeigt, daß mit wenigen Ausnahmen — die aber aus dem früher Gesagten und dem weiter unten zu Behandelnden erklärlich sind — sowohl in horizontaler als auch in vertikaler Anordnung die Reihenfolge erhalten bleibt. Die Ausnahmen sind: Die nicht aktivierte Kiefernholzkohle fällt aus der Reihe der anderen Adsorbentien heraus, und das Jod ist das einzige Adsorbendum, das sich in die Reihe der anderen nicht einfügt. Die Sonderheit einer nicht aktivierten Kohle ist bereits auf S. 19 beschrieben und gedeutet worden, deshalb kann die Sonderstellung dieser Kohle hier nicht überraschen.

Die Ausnahmestellung des Jods bei seiner Adsorption an Kohle ist von verschiedenen Seiten bereits beobachtet worden: Davis (Journ. Chem. Soc. **91**, 1666—83 [1907]; C. 1908, I, 90) beobachtet eine langsame, mehrere Wochen währende Nachadsorption und erklärt diese durch Diffusion von Jod in die aktive Kohle. Schmidt-Walter (Koll.-Zeitschr. **14**, 242—52; C. 1914, II, 288) erklären die langsame Nachadsorption durch eine chemische Zersetzung. Mac. Bain (Trans. Farad. Soc. **14**, 202—12 [1919]; C. 1920, III, 120) unterscheidet bei der Adsorption des Jods zunächst eine langdauernde Diffusion, die sich bei Tierkohle auf die Hälfte des „adsorbierten" Jods erstreckt. J. B. Firth (Trans. Farad. Soc. **16**, I, 434—52 [1921]; C. 1921, III, 1062) schließt sich (nach Versuchen, die zum Teil das Jod fünf Jahre mit der Kohle in Berührung ließen) den Ansichten von Mac. Bain an. Sehr merkwürdig ist seine Angabe, daß durch Vermehrung der Kohle ein bestimmtes Konzentrationsminimum nicht unterschritten wird. J. M. Kolthoff (Pharm. Weekbl. **58**, 630—56 [1921]; C. 1921, IV, 214) stellt es als zweifelhaft hin, ob Jod wirklich adsorbiert wird vielleicht tritt eine Reduktion zu HJ auf. J. B. Firth und F. S. Watson (Journ. Chem. Soc. London **123**, 1219 [1923]; C. 1924, I, 18) haben gefunden, daß aktive Kohle, die eine Lösung von Jod in Chloroform vollständig entfärbt hat, an Chloroform kein Jod abgibt.

Die von Th. Sabalitschka und W. Erdmann (Zeitschr. f. angew. Chem. **38** [1925] 568; Südd. Ap. Ztg. **64**, 259; Pharm. Ztg. **71**, 374–76 und 390–92; C. 1925, II, 1613; C. 1924, II, 1063; C. 1926, II. 2099) aufgestellte Wirkungsreihe der verschiedenen Adsorbentien (Kieselgur, Linden-, Buchen- und Knochenkohle, Bariumsulfat) zeigt, wie nach dem oben Gesagten zu erwarten ist, keine Regelmäßigkeit.

Surun (Compt. rend. de l'Acad. **183**, 44—46; C. 1926, II, 138) schüttelt 0,01 n Lösungen von $HgCl_2$, Chloral, Zitronensäure, Phenol, Resorcin, Antipyrin, Pyramidon 30 Min. mit einer Kohlenmenge, die zur vollständigen Entfernung des gelösten Stoffes gerade nötig ist. Die so erhaltene Wirkungsreihe aktiver Kohlen entspricht derjenigen der Freundlichschen Regel; man braucht aber nicht die ganze Adsorptionskurve zu bestimmen, wie es nötig ist, um den Exponenten 1/n der Freundlichschen Gleichung festzustellen, sondern es genügt die Kenntnis der zur vollständigen Adsorption nötigen Kohlenmenge.

Eine interessante Arbeit desselben Verfassers gilt dem Vergleich einer $ZnCl_2$-aktivierten und einer wasserdampf-aktivierten Kohle (Surun, Compt. rend. de l'Acad. **182**, 1544—46 (1926); C. 1926, II, 998). Aus einer n/50 Lösung von Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure und Zitronensäure werden von 1 g Kohle adsorbiert:

Tabelle 9.

Vergleich verschieden aktivierter Kohlen.

	Chlorzink-Kohle	Wasserdampf-Kohle
Essigsäure	0,8 m-Mol	1,16 m-Mol
Oxalsäure	0,6 „ „	0,74 „ „
Weinsäure	0,56 „ „	0,38 „ „
Zitronensäure	0,55 „ „	0,33 „ „

Die Tabelle zeigt, daß die Wirkungsreihe der beiden Kohlen dieselbe bleibt.

Berl und Wachendorff (Koll.-Zeitschr. **36** (1925) Zsigmondy-Festschrift 36—40; C. 1925, I, 2542) verwenden sechs verschiedene Kohlen und bestimmen das Adsorptionsvermögen für Lösungen von Jod, Brucin und Kristallviolett.

Tabelle 10.

Vergleich aktivierter Kohlen verschiedenen Ursprungs.

	Kohlen					
	A*)	E	D	C	F	B
Ads. mg Jod/g Adsorbens aus n/10 J-JK-Lösung	244	188	154	201	154	136
Ads. mg Brucin/g Adsorbens aus 0,1 Proz. Brucin Lösung	107	101	59	14	11	3
Ads. mg Kristallviolett/g Adsorbens aus 0,1 Proz. Farbstoff-Lösung	180	100	70	75	50	60

*) Kohle A: Sulfitzellstoffablaugenkohle, nicht gekörnt.
„ B: Aktivierte Kohle aus Braunkohle.
„ C: Wie A, aber gekörnt.
„ D: Aktive Kohle mit $ZnCl_2$, aktiviert.
„ E: Aktive Kohle, nach Spezialverfahren hergestellt.
„ F: Aktivierte Buchenholzkohle.

Eine auffallende Abweichung in der Reihenfolge zeigt die gekörnte Kohle C. Hier bestätigt sich die bereits auf S. 19 am Beispiel der nicht aktivierten Holzkohlen beschriebene Erscheinung. Das relativ große Adsorptionsvermögen für Jod erklärt sich auch hier (abgesehen von der Reduktion zu HJ) durch die Zugänglichkeit der Poren für das molekular-dispers gelöste Jod selbst im grobgekörnten Material, wogegen für die großen Moleküle des Alkaloids und Farbstoffes die „innere" Oberfläche durch Pulvern (Präparat A) zugänglich gemacht wird, ohne daß dabei die für das Jod zugängliche Oberfläche in demselben Maß steigt.

Die Zahl derartiger Zusammenstellungen könnte durch mehrere, teils sehr ausführliche Arbeiten verschiedener Autoren und durch eigene Versuche ergänzt werden. Davon seien im folgenden einige mit nur wenigen Worten genannt:

J. C. Philip u. J. Jarmann (Journ. of Physical Chem. **28**, 346—50; C. 1924, II, 1166). Berücksichtigung der Verkohlungstemperatur und -zeit.

E. R. Sutcliffe (Chem. and Ind. **43**, 635—36; C. 1924, II, 1064). Der Vergleich bezieht sich besonders auf die adsorbierende und entfärbende Eigenschaft der Kohlen.

N. G. Bijlsma, E. J. van Itallie u. N. J. Roessingh (Med. Rijks-Inst. 1921, 2648; C. 1922, II, 661). Vier Handelskohlen werden bezüglich des H_2O- und Asche-Gehaltes sowie ihres Adsorptionsvermögens gegen Jod, Methylenblau, Quecksilberzyanid, Phenol und Chininchlorhydrat verglichen.

Alle vier Kohlen adsorbieren nach Milligramm adsorbierten Stoffes geordnet: Phenol, Quecksilberzyanid, Chininchlorhydrat, Methylenblau, Jod.

J. M. Kolthoff (Pharm. Weekbl. **58**, 630—56 [1921]; C. 1921, IV, 214). Hier werden sechs Handelskohlen (teils gereinigt) gegen zehn verschiedene gelöste Stoffe verglichen. Die „Wirkungsreihe" bleibt dieselbe; Pharmazeutische Gesichtspunkte werden in den Vordergrund der Betrachtungen gerückt.

H. R. Kruyt u. C. F. van Duin (Rec. trav. chim. Pays-Bas **39**, 679—84 [1920]; C. 1921, III, 1307). Die Autoren vergleichen Norit mit Merckscher Blutkohle.

L. Michaelis u. P. Rona (Biochem. Zeitschr. **102**, 268—83 [1920]; III, 69). Die Verfasser kommen zu dem Ergebnis, daß sich der Umfang der Adsorption der höheren Alkohole additiv aus dem spezifischen Adsorptionsvermögen des Adsorbens und der spezifischen Adsorbierbarkeit des Adsorbendums zusammensetzt.

L. Pelet-Jolivet u. C. Mazzoli (Bull. Soc. Chim. de Fr. (4) **5**, 1011—19 [1909]; C. 1910, I, 3). Entfärbende Eigenschaften verschiedener käuflicher Kohlen.

L. Rosenthaler u. F. Türk (Arch. d. Pharm. **244**, 517 [1900]; C. 1907, I, 297). Adsorbierende Eigenschaften von Tierblut- und Holzkohlen gegenüber Codein, Salyzin, Oxalsäure, Indigo, Dextrose usw.

Zusammenfassend ergibt sich aus dem in diesem Abschnitt Gesagten, daß aktivierte Kohlen für gelöste Stoffe, wie z. B. Phenol, Sublimat, Jod und Farbstoffe ein hohes Adsorptionsvermögen haben, daß sich aber eine einzelne aktivierte Kohle nicht durch ein besonderes, nur dieser Kohle eigentümliches Adsorptionsvermögen auszeichnet. Vielmehr ist die „Wirkungsreihe" aller vergleichbaren Kohlen unter vergleichbaren Bedingungen (laut Definition auf S. 27) praktisch dieselbe.

Vergleich und Bewertung einiger aktiver Kohlen für technische Zwecke.

Bei den oben erwähnten Arbeiten von Ruff und Backe über die Herstellung aktiver Kohlen führten die Laboratoriumsversuche zu Produkten, deren Aktivität zum Teil wesentlich geringer war als die der aktiven Kohlen des Handels. Wir erhielten in der Folgezeit eine große Anzahl von Kohlen verschiedensten Ursprungs aus der Industrie zugesandt und haben vergleichende Untersuchungen an ihnen angestellt.[36]) Die Kohlen wurden auf Asche, H_2O-Gehalt und Adsorptionsvermögen gegen Phenol, Methylenblau, Kongorot und Zuckermelasselösung, zum Teil nach eigenen Verfahren geprüft.

Die Angaben der Tabelle 11 beziehen sich, abgesehen von den beiden Azetylenrußen, auf die Handelsprodukte ohne weitere Vorbehandlung.

Das Adsorptionsvermögen für Phenol ist wie folgt ermittelt worden: 1 g Kohle wurde 2 Stunden bei 25° Celsius mit 100 ccm einer 1prozentigen wäßrigen Phenollösung geschüttelt und die aufgenommene Phenolmenge in Prozenten des Kohlegewichtes ausgedrückt. Zur Bestimmung des Phenolgehaltes der Lösungen benutzten wir das Interferometer. Für genauere Messungen ist die Titration mit Bromid-Bromatlösung vorzuziehen, weil die Kohle an die Flüssigkeit lösliche Stoffe (Aschegehalt) abgeben kann, und so die optische Messung beeinflußt (z. B. läßt die Abgabe von Alkali die Aktivität zu niedrig erscheinen).[37])

Das Entfärbungsvermögen für Zuckermelasse ist folgendermaßen ermittelt worden: 25 g der Melasse werden unter Zugabe von 10 ccm n/1 Phosphorsäure auf 1 Liter verdünnt. 100 ccm dieser Lösung werden 2 Stunden bei 25° mit der zu untersuchenden Kohle geschüttelt. Das Filtrat wurde in einem Kolorimeter nach Duboscq untersucht, und zwar wurde diejenige Schichthöhe der nicht behandelten Melasselösung gesucht, die 100 mm Schichtdicke der entfärbten Lösung in der Farbenintensität entsprach. (Wenn z. B. 39 mm Ausgangslösung die gleiche Intensität wie 100 mm entfärbte Lösung hat, wurde der Entfärbungsgrad mit 61 Proz. bezeichnet.)

Die Melasse-Ausgangslösung wurde noch mit Hilfe von Uran-Normalgläsern (Krüß, Hamburg) geeicht, und zwar entsprachen:

1 Normalglas 13—14 mm
3 Normalgläser 41—42 mm

Schichtdicke der Melasselösung. Dabei ist allerdings zu bemerken, daß der Farbton der Urangläser nicht vollständig mit dem der Lösung (besonders in stärkerer Schicht) übereinstimmt.

Das Adsorptionsvermögen gegen Methylenblau und Kongorot wurde folgendermaßen bestimmt: Eine 0,1prozentige Lösung von Methylenblau

---

[36]) Für Zusendung ihrer Fabrikate sind wir folgenden Werken zu Dank verpflichtet: Carbon-Werke, Ratibor (O. S.), Allgemeine Norit Gesellschaft A.-G., Amsterdam, Verein f. Chemische u. Metallurgische Produktion, Aussig-Karlsbad.

[37]) Messung d. Adsorption mittels Interferometers. O. Wolff, Koll.-Zeitschr. **32**, 17 (1923). Über eine kryoskopische Methode zu diesem Zweck siehe H. L. Richardson, Journ. Chem. Soc. London **127**, 553—56; C. 1925, I, 2394.

(D. Ap. V. 4 — Merck) bezw. eine 0,1prozentige Lösung von Kongorot (NaCl-frei) wurde, wie oben bei Phenol beschrieben, mit 1 g Kohle geschüttelt und die Lösung nach dem Abfiltrieren 1 : 200 bezw. 1 : 100 verdünnt; durch Vergleich mit einer im selben Verhältnis verdünnten Ausgangslösung wurde die adsorbierte Menge kolorimetrisch festgestellt.

Bei diesen Versuchen ist auf die Reinheit und Zusammensetzung der verwandten Farbstoffe zu achten, und solche Präparate, wie sie von den Farbenfabriken für Färbezwecke geliefert werden, sollten nicht ohne weiteres benützt werden, da uneinheitliche Zusammensetzung (verschiedene Homologe derselben Verbindung) und sehr bedeutende Beimengungen von Kochsalz z. B. beim Kongorot die Regel sind.

Wir geben hier einen Vorschlag zur Bewertung aktiver Kohlen wieder, welcher gestattet, sich ein Urteil über die Eignung der Kohlen für die verschiedensten Zwecke zu bilden; Verfahren zur Bewertung der Kohlen für besondere Zwecke werden auf S. 34—37 an Hand der Literatur genannt.

Tabelle 11.

Vergleich verschiedener Handelskohlen (und des Azetylenrußes).

	Asche Proz.	H_2O bei 105° getrocknet Proz.	Aktivität gegen	
			Phenol Proz.	Zuckermelasse Proz.
Acetylenruß bei 850° verkokt	1,02	—	4,5	71,5
Acetylenruß mit CO_2 bei 950° aktiviert	1,02	—	19,6	76,5
Carbo medicin. Merck	7,15	14,8	35,18	—
Carbon 1 (Ratibor)	16,5	0,48	46,8	79,5
Carbon 1 „	13,5	13,0	36,8	—
Carbon 4	1,61	3,1	24,6	85,5
Carboraffin (Aussig) Verk. Nr. 6830	1,63	49,42	23,0	96,5
Carboraffin (Aussig) Nr. 155	3,36	8,38	33,9	—
Carboraffin (Aussig)	1,5	50,96	19,9	90,0
Carboraffin (Aussig) Bu. Me	3,84	15,05	30,2	7,0
Darco (Amerik. Kohle)	29,9	9,40	14,8	79,5
Entfärbungspulver „Telquel“ Y 3103 (Berlin)	18,35	5,60	16,6	48,5
Entfärbungskohle E. T. (Staßfurt)	24,4	20,0	19,6	18,0
Eponit (Ratibor)	2,7	14,38	30,8	99,0
Eponit „	5,7	7,20	35,3	95,0
Norit (Amsterdam)	1,28	5,75	19,0	80,0
Supra-Norit (Amsterdam)	1,00	2,16	54,0	100,0
Suchar (Amerik. Kohle)	2,97	15,6	26,2	86,0

Aus der Tabelle läßt sich entnehmen:

1. Ein einfacher Zusammenhang zwischen Aktivität gegen Phenol und Zuckermelasse besteht nicht.[38]) Aus den Darlegungen über die Bedeutung der Form der Oberfläche (Porosität) auf der einen Seite und den Grad der Absättigung der Oberflächenatome auf der anderen wird dieses Auseinandergehen der Beträge des Adsorptionsvermögens aber verständlich.

2. Die Handelskohlen sind häufig bei verschiedenen Lieferungen derselben Marke verschieden.

Die Zahlen der Tabelle geben keinen verläßlichen Maßstab dafür, wie sich die verschiedenen Kohlen bei der Adsorption von Gasen verhalten würden; so ist bekanntlich rohe Kokoskohle ein guter Gasadsorber, aber praktisch inaktiv bei der Adsorption aus Lösungen.

Dasselbe Verhalten zeigt die inaktive Holzkohle, aus der durch Aktivieren mit Wasserdampf Norit hergestellt[39]) wird. Ihr Adsorptionsvermögen gegen Gase ist ähnlich groß wie dasjenige der daraus hergestellten aktiven Kohle, dem Norit; gegen Phenol und Zuckermelasse aber ist sie praktisch inaktiv. In der Kokoskohle und der Ausgangskohle des Norits sind die für die Gasadsorption nötigen Voraussetzungen, nämlich Porosität des Kohlengrundkörpers, gegeben; es fehlen aber die für die Adsorption von gelösten Stoffen nötigen Eigenschaften der Kohle, und zwar der ungesättigte Charakter der Porenoberfläche, wie er erst bei Entfernung der Graphitschicht durch den Aktivierungsprozeß erzielt wird.[40])

Das Adsorptionsvermögen für Phenol ändert sich mit dem Alter der Kohlen wenig, aber um so mehr, je aktiver sie sind. Wir beobachteten an einzelnen Kohlen nach etwa 4 Monaten eine Abnahme bis zu 8 Proz.[41])

Bewertung aktiver Kohlen für technische Zwecke.

Die wichtigsten Verwendungszwecke aktiver Kohlen sind (von der Adsorption von Gasen und Dämpfen abgesehen) die Klärung und Entfärbung von Zuckerlösungen, Schillerwein, Ölen u. a. sowie die entgiftende Wirkung für medizinische Zwecke.

Die Kennzeichnung der Kohlen — welche ja für die verschiedensten technischen Zwecke hergestellt werden — muß, abgesehen von den

[38]) C. F. Bardorf, Chem. Trade Journ. **67**, 373—76 (1920); C. 1921, II, 76. Vergleich von Eponit, Norit, Carboraffin als technische Adsorbentien für Zuckerlösungen.

[39]) Ausführliche Arbeit über das Adsorptionsvermögen von Holzkohlen und der daraus hergestellten aktiven Kohlen siehe Iwao Ogawa, Biochem. Zeitschr. **161**, 275—94 (1925).

[40]) Siehe auch Ruff u. Roesner, Ber. **60**, 411 (1927).

[41]) Alterung aktiver Kohlen durch Polymerisation siehe auch J. B. Firth, Journ. Soc. Chem. Ind. **42**, 242—44; C. 1923, III, 1434.

physikalischen Daten (Korngröße, Dichte, Raumerfüllung), mindestens die folgenden Angaben über das Adsorptionsvermögen enthalten:

1. gegenüber einem in Wasser gelösten molekular-dispersen Stoff mittlerer Molekulargröße (z. B. Phenol);
2. gegenüber einem ebensolchen von größerem Molekulargewicht, z. B. Methylenblau;
3. gegenüber einem kolloid gelösten Stoff, z. B. Kongorot, und endlich
4. gegenüber einem Gas, z. B. Ammoniak.

Einen gewissen Ersatz für die unter 2. und 3. genannten Bestimmungen könnte das Entfärbungsvermögen für Lösungen von Zuckermelasse bieten; denn diese Melasse enthält in ihren entfärbten Anteilen Stoffe von verschiedenstem Molekulargewicht, bis hinauf zu kolloider Größenordnung. Leider ist die Beschaffenheit der Melassen des Handels ungleichmäßig und dementsprechend auch ihr Gehalt an den verschiedenen Molekülgrößen.[42])

Die Forderung der Praxis nach einer einzigen Standardmethode zur Bewertung aktiver Kohlen ist nach dem, was auf S. 34 über das Verhalten aktiver Kohlen gegen gelöste Stoffe verschiedenen Dispersitätsgrades gesagt wurde, nicht erfüllbar. Da es sich bei den eingangs genannten Verwendungsgebieten in der Hauptsache um kolloide Lösungen handelt, läge es nahe, Farbstofflösungen ähnlicher Dispersität zur Bewertung der Kohlen im Laboratoriumsversuch zu benützen. Die praktischen Verhältnisse werden aber dadurch kompliziert, daß sich z. B. in der Zuckerlösung kolloide Teilchen jeder Größenordnung befinden, daß bei einem Schillerwein nur der rote Farbstoff entfernt werden soll, wogegen eine gelbe Färbung erwünscht ist, die häufig durch Karamelzusatz nachträglich wieder erzeugt werden muß.[43]) Weiterhin finden sich bei der technischen Adsorption auch farblose Schwebestoffe, die, wenn sie auf der Kohle niedergeschlagen sind, die Kohleoberfläche verkleben und die weitere Adsorption der gefärbten Bestandteile hindern.[44]) So wie die Adsorption des gelben Farbstoffs beim Schillerwein unerwünscht ist, soll natürlich die Kohle auch möglichst wenig Zucker[45]) aus den Rohzuckerlösungen adsorbieren. Die Adsorp-

---

[42]) Mario Garino, Giorn. Chim. ind. appl. **9**, 116—17; C. 1927, II, 647.

[43]) W. Mecklenburg, Zeitschr. f. angew. Chem. **37**, 873—77 (1924); C. 1925, I, 147.

[44]) Hugo Königstein, Zentralbl. f. Zuckerind. **35**, 246—47; C. 1927, I, 2245: Kolloidstoffe sollen vorher entfernt werden.

[45]) Einfluß des Säuregehaltes auf Adsorption von Zucker. Bauer, Zeitschr. f. angew. Chem. **1**, 385—90; Rona u. Michaelis, Biochem. Zeitschr. **16**, 489—98; C. 1909, I, 1376.

tion der färbenden und trübenden Bestandteile der Zuckerlösung ist außer von der Qualität der Kohle auch von dem p_H der Lösung (wahrscheinlich wegen der koagulierenden Wirkung des H') und schließlich auch von dem technischen Verfahren der Entfärbung (Schicht- oder Einmaischverfahren) abhängig.

Die Zahl der Faktoren, welche die Leistung der Kohle für ein bestimmtes Verwendungsgebiet beeinflussen, ließe sich noch weiter vermehren. Hält man sich zudem die Verhältnisse, wie sie auf S. 20 am Beispiel der „selektiven" Adsorption des Azetylenrußes dargelegt wurden, hier wieder vor Augen, so ergibt sich, daß ein endgültiges Urteil über den Wert einer Kohle eindeutig doch erst durch die Betriebserfahrung gewonnen werden kann. Dem Laboratoriumsversuch aber bleibt ein orientierender Wert, und seine Durchführung ist deswegen nötig. Die Versuchsbedingungen sind so zu wählen, daß sie den Bedingungen des praktischen Betriebes möglichst nahekommen; je besser dies gelingt, um so größer wird der Wert der Versuche sein.[46]) Die Gesichtspunkte, nach denen die Auswahl zu geschehen hat, ergibt sich aus den S. 34 dargelegten Eigenschaften der Kohlen. In der folgenden Zusammenstellung ist eine Übersicht über die von verschiedenen Seiten vorgeschlagenen Methoden gegeben.

a) Entfärbung von Zuckersaft.

G. Laube (Rep. anal. Chem. 6, 660—61; C. 1887, 315) verwendet eine Lösung von Karamel und eine Normalkohle.

Th. Koydl (Österr.-Ung. Zeitschr. f. Zuckerind. **45**, 123; C. 1916, II, 699) und O. Fallada (ebendort) schlagen ein „Sacharanmaß-System" mit einer Lösung des Ehrlichschen Sacharans vor. Siehe auch Strohmer (C. 1911, I, 47).

Zerban (Louis. Bull. 167) verwendet eine verdünnte Melasselösung und eine Normalkohle, auf deren Aktivität die zu untersuchenden Kohlen bezogen werden. Siehe Kritik von Thomas (Intern. Sugar [1921], 162).

Honig (Kolloidchem. Beih. **22**, 346; C. 1926, II, 2674) berichtet über die bei der Norit-Gesellschaft eingeführte Methode. 100 ccm einer Rübenmelasselösung von 50 Kolorien (nach Josse) werden nach Zugabe von 10 ccm n/1 Phosphorsäure mit 0,5 g trockner Kohle geschüttelt.

Zd. Vytopil (Zeitschr. f. Zuckerind. der čech. Rep. **51**, 511—14; C. 1927, II, 1066) prüft aktive Kohlen auf ihre Eignung für die Zuckerindustrie.

Mario Garino (Giorn. Chim. ind. appl. **9**, 116—17; C. 1927, II, 647) untersucht das Adsorptionsvermögen der aktiven Kohle für die verschiedenen Bestandteile der Melasse.

Mario Garino u. G. Benvenuto (Giorn. Chim. ind. appl. **9**, 169—75; C. 1927, II, 880) stellten Parallelversuche mit Methylenblau und Melasse an. Eine Parallelität zwischen beiden ist nicht immer vorhanden.

[46]) Siehe auch Deisenhammer, Zentralbl. f. Zuckerind. **34**, 969—70; C. 1926, II, 2503.

A. Linsbauer u. J. Fišer (Zeitschr. f. Zuckerind. der čech. Rep. **51**, 353—65, 369—79; C. 1927, II, 176) berichteten, daß Versuche im Betrieb den Laboratoriumsversuchen häufig nicht entsprechen.

Frz. Kercher (Zeitschr. f. dtsch. Zuckerind. 245—59 [1925]; C. 1925, II, 1103) stellt fest, daß die Bewertung mit Methylenblau zu anderen Ergebnissen führt als die mit Zuckermelasse. Deswegen ist die Bewertung mit demselben Stoff auszuführen, den die Kohle in der Praxis adsorbieren soll.

b) Entfärbung von Weinen.[47])

A. Widmer u. Kalberer (Landw. Jahrb. d. Schweiz **38**, 664—66 [1924]; C. 1925, II, 249). Untersuchung über das Adsorptionsvermögen für Farbe, Geruch und Geschmackstoffe verschiedener Kohlesorten für Wein, Obstwein usw. — Als Maßstab dient die Anzahl Kubikzentimeter n/200 Methylenblaulösung, die von 1 g Kohle entfärbt werden. Die Entfärbung von Wein kann an Methylenblau gut geprüft werden.

X. Roeques (Annal. chim. anal. appl. [2] **6**, 65—72; C. 1924, I, 2837). Analyse und Prüfung von Entfärbungskohlen für Schillerwein (rotstichiger Weißwein). Für 1 Liter Wein genügen 2 g Kohle guter Qualität.

c) Entgiftende Wirkung.

Da sich die entgiftende Wirkung auf die chemisch und physikalisch verschiedensten Stoffe bezieht, ist eine sehr große Zahl von Methoden ausgearbeitet worden, von denen keine eine universelle Bedeutung haben kann — um so weniger, als der Versuch in vitro den Verhältnissen in vivo gar nicht entspricht[48]. In Betracht kommen anorganische Stoffe, wie Sublimat, organische Stoffe, wie Alkaloide und Toxine, endlich aber auch organisierte Materie, nämlich Bakterien. Die Literatur ist von Th. Sabalitschka und W. Erdmann (Zeitschr. f. angew. Chem. **38**, 568 [1925]; C. 1926, II, 2099) kritisch gesichtet und durch eigene Versuche ergänzt worden, so daß sich ihre vollständige Wiedergabe hier erübrigt.

Einfluß der Einwage der Kohle auf das Ergebnis der Adsorptionsversuche.[49])

Bei der Untersuchung der Adsorption von Pikrinsäure haben wir beobachtet, daß 0,2 g einer bestimmten Kohle relativ mehr adsorbieren als 1 g Kohle bei derselben Endkonzentration, mit anderen Worten: wenn von 1 g Kohle bei einer Gleichgewichtskonzentration von a Proz. z. B. 10 m-Mol adsorbiert worden sind, so adsorbieren 0,2 g Kohle bei derselben Gleichgewichtskonzentration nicht 2 m-Mol,

---

[47]) A. Bruno u. P. F. d'Auzay, Ann. des Falsifications **2**, 404 (1909) C. 1910, I, 1303. Sechs Kohlenarten für Weinentfärbung auf As untersucht. 0,02—0,0002 Proz. As.

[48]) Joachimoglu, Biochem. Zeitschr. **134**, 493—99; C. 1923, II, 654; Kap-Soo-Lee, Biochem. Zeitschr. **150**, 341—47; C. 1924, II, 2454.

[49]) Über Einfluß der Adsorbensmenge und Adsorptionsanomalien siehe zusammenfassende Arbeit von Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. **43**, 268—76 (1927).

sondern etwa 3 m-Mol des gelösten Stoffes. Wir haben uns überzeugt, daß diese Anomalie nicht nur bei der Adsorption der Pikrinsäure (Fig. 2), sondern auch bei Phenol (Fig. 3) und Methylenblau (Fig. 4) auftritt. Die folgenden Diagramme zeigen die Adsorptionskurven bei verschiedenen Einwagen aktiver Kohle, bezogen auf 1 g.

Wertet man die oben beschriebene Erscheinung weiter aus, so führt sie zu der anschaulichen Folgerung, daß bei Zugabe von 1 g Kohle zu Beginn des Adsorptionsversuches weniger adsorbiert wird, als wenn man fünfmal 0,2 g nacheinander, und zwar immer dann, wenn sich das Gleichgewicht eingestellt hat, zugibt.[50])

Die Deutung dieser Erscheinung gelingt, wenn man die besonderen Verhältnisse, wie sie bei der Adsorption vorliegen, beachtet, und zwar:

1. daß bei großen Konzentrationen die Adsorption schnell vor sich geht, weil noch viel Adsorbendum gelöst ist und das Bestreben der adsorbierten Moleküle, in Lösung zu gehen (das der Adsorption entgegenwirkt) einen relativ geringen Einfluß hat,[51])

2. daß die ersten Anteile des gelösten Stoffes, die von dem Adsorbens adsorbiert werden, viel schneller und stärker adsorbiert werden, weil sich zuerst die stärkst ungesättigten Oberflächenatome betätigen und ihre freie Valenz durch Adsorption des Fremdatoms absättigen. Dieses Verhalten wird anschaulich belegt durch Messung der differentiellen Adsorptionswärmen[52]), d. h. daß die Adsorptionswärme bei der Aufnahme der ersten a ccm eines Gases viel größer ist als bei der Adsorption desselben Volumens zum Schluß der Adsorption; ebenso zeigt sich dieses Verhalten in dem steilen Ast der Adsorptionskurven aus

---

[50]) Versuche mit dieser Anordnung wurden von W. Krestinskaja ausgeführt. Sie sind erst durch das Zentralblatt zu unserer Kenntnis gelangt, nachdem wir oben beschriebene Beobachtungen gemacht haben. — W. Krestinskaja, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **58**, 998–1017; C. 1927, I, 2047; siehe auch Bayliss, der ähnliche Versuche mit Filtrierpapier angestellt hat.

[51]) Adsorption und Löslichkeit wirken einander entgegen. Siehe z. B. E. F. Lundelius, Koll.-Zeitschr. **26**, 145—51; C. 1920, III, 119.

[52]) Für CO_2, SO_2, O_2 usw. bestimmt von A. G. R. Whitehouse, Journ. Soc. Chem. Ind. **45** T 13–20; C. 1926, I, 1951. Siehe auch G. B. Kistiakowsky, Proc. Nat. Acad. Sc. Washington **13**, 1—4; C. 1927, I, 2048: Walter A. Dew u. H. S. Taylor, Journ. of Physical Chem. **31**, 277—90; C. 1927, I, 2162; J. G. Keyes u. M. J. Marshall, Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 156—73; C. 1927, I, 2974; H. S. Taylor u. G. Kistiakowsky, Zeitschr. f. physik. Chem. **125**, 341—71; C. 1927, II, 8; Bemerkung hierzu: G. M. Schwab u. E. Pietsch, Zeitschr. f. physik. Chem. **126**, 473—74; C. 1927, II, 1428. Ganz entsprechend verhält sich auch die Adsorptionswärme bei Adsorption aus Lösungen. Gemessen an Lösung von Methylviolett: H. R. Kruyt u. J. van der Speta, Koll.-Zeitschr. **24**, 145—55; C. 1919, III, 370.

Lösungen, der die Aufnahme der ersten Anteile aus der Lösung wiedergibt.

Angewandt auf die Beobachtung der Verschiedenheit der Adsorptionskurven bei verschiedenen Kohlenmengen kann man schließen, daß bei der ersten heftigen Adsorption die adsorbierten Moleküle nicht die energetisch-günstigste Lage einnehmen, einen Teil der wirksamen Oberfläche in ungeordnetem Zustande bedecken und den Zugang für andere Moleküle versperren.

Es sei gestattet, diese auf den ersten Blick vielleicht paradox klingende Behauptung durch eine Wahrscheinlichkeitsbetrachtung an einem Bild näher zu erläutern.

In einem eisernen Hohlwürfel von 10 cm Kantenlänge sind unregelmäßig eine große Anzahl von eisernen Würfeln von 1 cm Kantenlänge untergebracht. Der Hohlwürfel wird geschüttelt und so die kleinen Würfel in Bewegung gehalten. Wird nun der Boden des Hohlwürfels während des Schüttelns elektrisch stark magnetisiert, so hört die Bewegungsfreiheit der kleinen Würfel auf, sie verkeilen sich in der Lage, wie sie in dem Moment des Magnetisierens war, und in dem ganzen Hohlwürfel von 1000 ccm Inhalt werden nur etwa 300 kleine Würfel von je 1 ccm Inhalt untergebracht werden können.

Wird aber der Boden des Würfels nur so stark magnetisiert, daß ein Orientierungseffekt in der Richtung zum Boden auf die kleinen Würfel ausgeübt wird, ohne daß ihre freie Beweglichkeit zufolge der Schüttelbewegung dadurch beeinflußt wird, so wird sich der ganze Hohlwürfel mit kleinen Würfeln in (durch die Wände des Hohlkörpers) definierter Lage anfüllen lassen.

Auf den vorliegenden Fall angewandt: Wird 1 g Kohle in die konzentrierte Lösung getan, so werden die Oberfläche und die freien Kräfte der ungesättigten Atome wegen der heftigen Anziehung nicht vollständig ausgenützt. Verringert man aber die Konzentration durch Zugabe eines halben Gramms Kohle, so kommt das zweite halbe Gramm Kohle mit einer verdünnteren Lösung in Berührung, in der die Adsorption zufolge der nun größeren Wirkung der Lösungstension langsamer und deswegen geregelter vor sich geht. Deswegen adsorbiert dieses zweite halbe Gramm relativ mehr, als wenn es gleich mit der konzentrierten Lösung in Berührung gekommen wäre. — Wenn wir also, um auf obige Versuche zurückzukommen, bei einer Endkonzentration von 5 m-Mol eine Adsorption von 3 m-Mol bei einer Einwage von a g Kohle festgestellt haben, so müßte theoretisch bei einer Einwage von 0,5 g Kohle die Anfangskonzentration von $6^1/_2$ m-Mol gewählt werden, damit die Endkonzentration von 5 m-Mol erreicht wird. Tatsächlich wird durch $^1/_2$ g Kohle aber diese Endkonzentration unterschritten, weil die Kohleoberfläche bei der Anfangskonzentration von $6^1/_2$ m-Mol nicht so stark verbaut wird.

Es handelt sich bei diesen Erscheinungen um eine unvollständige Einstellung des Gleichgewichtes, verursacht durch die gehemmte Be-

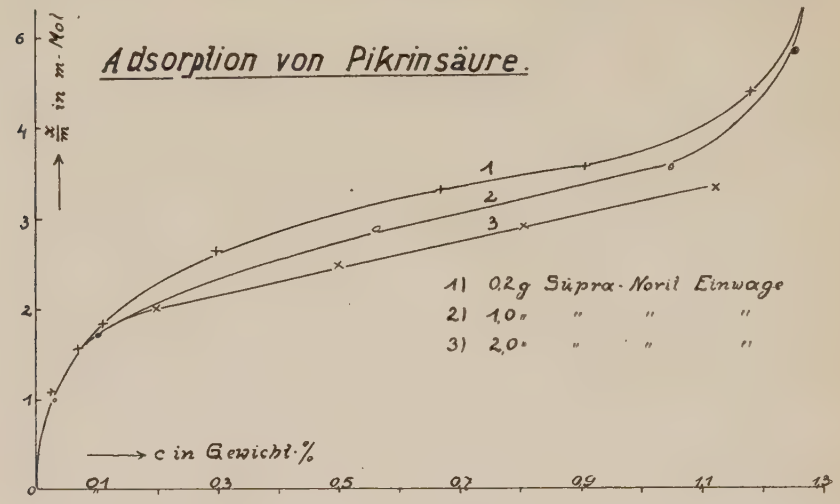


Fig. 2.

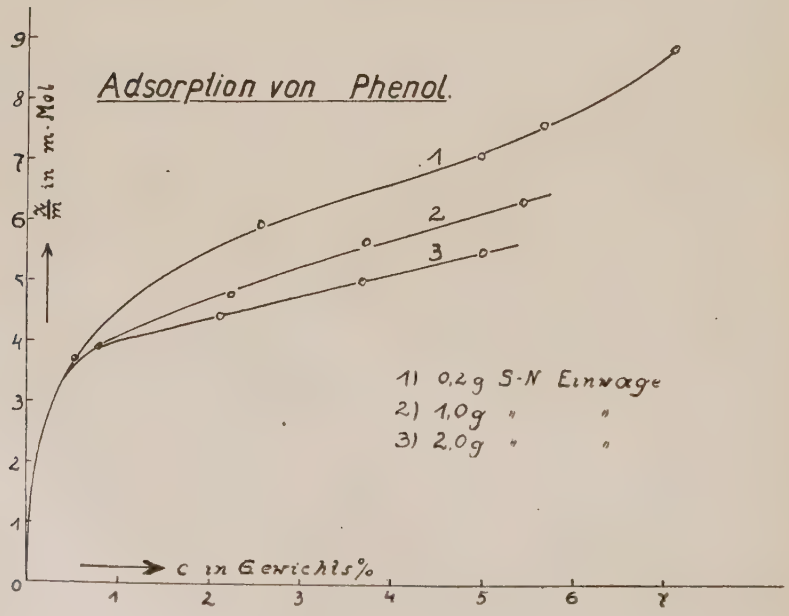


Fig. 3.

weglichkeit der adsorbierten Moleküle. Es ist anzunehmen, daß bei genügender Versuchsdauer der beobachtete Effekt sich vermindert

und letzten Endes auch ganz verschwindet; trotzdem bleibt seine Bedeutung für die praktische Durchführung von Adsorptionsversuchen bestehen, da bei Schüttelversuchen, die über 48 Stunden ausgedehnt wurden, eine Änderung noch nicht zu beobachten war. Die Fig. 2, 3 und 4 geben die Resultate graphisch dargestellt wieder. Es wurden z. B. 0,2 g Supra-Norit 24 Stunden mit Methylenblaulösung geschüttelt und die adsorbierte Menge durch Multiplikation mit 5 auf 1 g Einwage bezogen. Ebenso wurden die Versuche mit Einwagen von 2 g reduziert

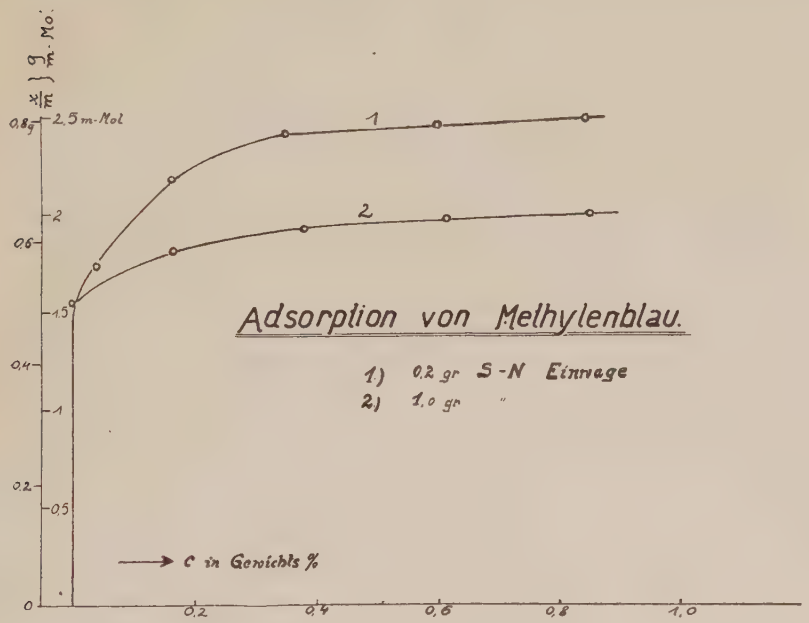


Fig. 4.

und die den jeweiligen Endkonzentrationen zugehörigen adsorbierten Mengen aufgetragen.

Auf den ersten Blick könnte man vermuten, daß die hier geschilderten Erscheinungen mit der von Wo. Ostwald[49]) letzthin beschriebenen Abhängigkeit der adsorbierten Menge von der Menge des Adsorbens übereinstimmen. Auch dort wird festgestellt, daß bei steigender Adsorbensmenge die Menge des adsorbierten Stoffes nicht im gleichen Maße ansteigt, sondern daß z. B. 2 g Adsorbens weniger als das Doppelte adsorbieren wie 1 g Adsorbens.

In Wirklichkeit ist aber ein Vergleich unzulässig, weil in dem von uns betrachteten Fall die Adsorptionen bei gleicher Endkonzentra-

ion verglichen werden. Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn nur die Menge des Adsorbens und des adsorbierten Stoffes bei gleicher Anfangskonzentration verglichen werden, denn z. B. 2 g Kohle müssen aus einer a-prozentigen Lösung relativ weniger adsorbieren als 1 g, weil zum Schluß des Versuches die 2 g mit einer viel verdünnteren Endlösung im Gleichgewicht stehen, als wenn nur 1 g Adsorbens verwendet worden wäre. Tatsächlich liegt ja auch die Anomalie in den von Ostwald herangezogenen Fällen in dem Auftreten von Minima und Maxima bei den Adsorptionskurven.

IV. Abschnitt.

Einfluß des Baues der Fremdmoleküle auf ihre Adsorbierbarkeit.

Bezüglich der Adsorption kleiner Moleküle (Gase) ist bereits früher von Ruff[1]) das Wesentliche zusammengefaßt worden; dementsprechend bleibt hier die Aufgabe, lediglich dasjenige zusammenzutragen und zu sichten, was die Struktur und Polarität der Fremdmoleküle mit mehr als einem Kraftlinienbündelpaar an Besonderheiten bringt.

Bezüglich der Polarität der Adsorption ist schon auf S. 18 gezeigt worden, was durch die verschieden weite Streuung der positiven und negativen Kraftlinienbündel verursacht ist, und daß beim Kohlenstoff die Streuung der positiven Kraftlinienbündel merkbar stärker ist als die der negativen. Ist aber eine solche verschieden weite Streuung vorhanden, so erscheint es selbstverständlich, daß jedes adsorbierte Molekül eine polare Ausrichtung erfährt, und zwar derart, daß in erster Linie die Lage der Austrittsstelle seiner negativen Kraftlinienbündel bestimmend (orientierend) wirkt. Alle Arbeiten, die diesem Gegenstand gewidmet sind, zeigen, daß ein solcher Effekt tatsächlich vorhanden ist:

Aus dem auf S. 24 über die Wechselwirkung zwischen Kohlenstoffatom und gelöstem Molekül einerseits und über Affinitätsausgleich zwischen Adsorbens und Adsorbendum anderseits Gesagten ergibt sich, daß bei einem gegebenen Adsorbens und gleich bleibendem Lösungsmittel nur die Größe und Struktur des gelösten Moleküls als Variable die Adsorption beeinflussen können. Naturgemäß wird sich das Studium des Einflusses der Strukturfaktoren vor allem auf organische Verbindungen beschränken, weil die Veränderung des Baues dieser Moleküle weitgehend in unserer Hand liegt und viele Abstufungen durch Betrachtung homologer Reihen oder isomerer gegeben sind. N. Schilow

und B. Nekrassow haben erst vor kurzem diese Strukturfaktoren studiert.[53]) Sie zeigen, daß innerhalb einer homologen Reihe die Adsorption mit steigendem Molekulargewicht zunimmt[54]) (wobei die Zunahme der Adsorption in der Reihe der Ameisen- bzw. Oxalsäure bei den Gliedern mit 5—6 Kohlenstoffatomen [das ist Valeriansäure bzw. Glutarsäure] ein Maximum hat); bei Substitution des H in Essigsäure ($R \cdot CH_2 \cdot COOH$), Phenol ($R \cdot C_6H_4 \cdot OH$), Anilin ($R \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$) und Benzoesäure ($R \cdot C_6H_4 \cdot COOH$) durch COOH, CH_3, Halogene usw. steigt (mit Ausnahme der Derivate der Benzoesäure) die Adsorption, sie fällt aber bei Substitution durch OH und SO_3H. Weiter finden Schilow und Nekrassow, daß optisch aktive und die entsprechenden razemischen Formen organischer Säuren gleichartig adsorbiert werden[55]), „dagegen scheinen die i-Formen eine schwächere Adsorption aufzuweisen". Auch die Stellung von Substituenten in Benzolderivaten und aliphatischen Verbindungen sowie die isomeren, normalen und verzweigten Kohlenstoffketten geben deutliche Unterschiede. Sehr verständlich ist es, daß Verbindungen mit einer Doppelbindung stärker adsorbiert werden als die gesättigten Verbindungen; wegen der stärkeren Restaffinitäten der Doppelbindung ist dieses Verhalten zu fordern entsprechend der Anschauung, daß die Adsorption ein Ausgleich der nicht abgesättigten Valenzreste des Adsorbens und Adsorbendums ist.

Die hier aufgezählten Tatsachen bringen von selbst die Frage nach der

Art der Bindung der Fremdmoleküle

mit sich, d. h. die Frage, welches Atom oder welche Atomgruppe mit dem Kohlenstoff in unmittelbarer Verbindung steht.

Die von Hardy ganz allgemein entwickelten, von Langmuir und Harkins[56]) übernommenen Anschauungen über die orientierte Bindung

[53]) Schilow u. Nekrassow, Zeitschr. f. phys. Chem. **130**, 65, Cohen-Festband (1927).

[54]) Dieselbe Beobachtung L. Rosenthaler, Arch. d. Pharm. **244**, 535 (1906); C. 1907, I, 298.

[55]) Siehe auch Brode u. Adams, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 2032—43; C. 1924, II, 2254; P. H. Hermans, Zeitschr. f. phys. Chem. **113**, 385—88; C. 1925, I, 503.

[56]) J. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1848—1906 (1917); C. 1918, I, 984; Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2221—95 (1916); C. 1917, I, 470; W. D. Harkins, Braun u. Davies, Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 354 (1917); W. D. Harkins, Davies u. Clark, Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 541—96 (1917); C. 1921, I, 269.

der Moleküle in Grenzflächen sind von verschiedenen Autoren[57]) gelegentlich ihrer Beobachtungen [besonders über Katalyse[58])] als zweckmäßige Arbeitshypothesen benützt worden. Es fehlt aber auch nicht an Versuchen, welche der Sicherung der Hypothese gewidmet waren; deren Ergebnis macht nicht nur das Vorhandensein einer orientierten Adsorption wahrscheinlich, sondern gestattet auch, die fraglichen Atome oder Radikale mit einiger Sicherheit zu bestimmen, mit dem Ergebnis, daß die polaren Gruppen der untersuchten Adsorbenda (COOH, Halogene, NO_2, SO_3H usw.) nach dem Wasser zu gerichtet sind.

H. R. Kruyt und van Duin[59]) haben dies durch Prüfung der Ände-

---

[57]) A. Reychler, Koll.-Zeitschr. **20**, 81—83, 1917; C. 1917, I, 1049. (Aus dem Verteilungsgleichgewicht des Adsorbendums zwischen Adsorbens und Lösung auf orientierte Adsorption geschlossen.) W. D. Bancroft, Journ. Ind. Engin. Chem. **14**, 444—47 (1922); C. 1923, I, 1554. (Einfluß der orientierten Adsorption auf die Wirkung der Kontakt-Katalysatoren bzw. Erklärung der positiven oder negativen Katalyse durch günstige oder ungünstige Lagerung der Moleküle infolge orientierter Adsorption.) Sh. Sw. Bhatnagar u. D. C. Shrivastava, Journ. of Physical Chem. **28**, 730—43; C. 1924, II, 1323; F. E. Bartell u. E. J. Miller, Journ. of Physical Chem. **28**, 992—1000; C. 1924, II, 2321. (Aus der Adsorption der Hydrolysenprodukte der Salze an gereinigter Zuckerkohle auf orientierte Adsorption geschlossen.) W. D. Harkins u. E. H. Grafton, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 1329—35 (1925); C. 1925, II, 1017. (Aus der Oberflächenspannung wässeriger Lösungen verschiedener Phenole wird auf die in der Wasseroberfläche adsorbierten Mengen dieser Phenole geschlossen, und die von einem Molekül eingenommene Fläche sowie die Dicke der monomolekularen Haut berechnet. Die Verfasser nehmen an, daß die OH-Gruppen der Phenole stets dem H_2O zugekehrt sind.) A. de Waele, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 2760—76 (1926); C. 1927, I, 574. (Nimmt orientierte Adsorption an zur Erklärung des Verhaltens fester Teilchen bei ihrer Dispersion in Flüssigkeiten.) Paul Pfeiffer, Naturwiss. **14**, 1100—08 (1926); C. 1927, I, 833. (Analogie der organischen Molekülverbindungen mit den Adsorptionsverbindungen.) W. E. Garner, Trans. Farad. Soc. **22**, 459—64 (1926); C. 1927, I, 1802. (Struktur der Oberflächenkräfte, ihre katalytische Aktivität und molekulare Orientierung in der Adsorptionsschicht an festen Oberflächen.) J. Alexander, Science **65**, 62—63; C. 1927, I, 2267. (Katalytische Aktivität wird unter anderem durch orientierte Adsorption erklärt); Paul Bary, Rev. gen. Colloides **5**, 517—22; C. 1927, II, 1337. (Elektrisch orientierte Adsorption von Hydroxyden an hydratische Oxyde.) W. G. Palmer, Proc. Roy. Soc. London A, **115**, 227—36; C. 1927, II, 1678; Proc. Roy. Soc. London A, **110**, 34; C. 1926, I, 1918. (Experimentelle Prüfung der Dipoltheorie der Adsorption.) E. J. Miller u. S. S. Bandemer, Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 1686—97; C. 1927, II, 1678. (Ausbleiben der Inversion von Rohrzucker durch adsorbierte Säuren. Die Säuren werden also in undissoziiertem Zustand adsorbiert. Bedeutung für die Theorie der Adsorption und Katalyse.)

[58]) Zusammenfassender Bericht siehe Fifth Report of the Committee on Contact Catalysis: E. E. Reid, Journ. of Physical Chem. **31**, 1121 (1927).

[59]) H. R. Kruyt u. van Duin, Rec. trav. chim. des Pays-Bas **40**, 249—80; C. 1921, III, 699; Koning. Akad. Amsterdam **31**, 400—02; C. 1923, I, 807.

rung des Reaktionsvermögens der adsorbierten Moleküle eingehend studiert.

Die Prüfung der Reaktionsfähigkeit der einzelnen für eine Bindung an den Kohlenstoff in Frage kommenden Gruppen hat sich natürlich auf solche Reaktionen beschränkt, die nur für eine Gruppe typisch sind und kann grundsätzlich zweierlei Art sein:

a) Das zugefügte Agens, das mit der charakteristischen Gruppe reagieren soll, wird selbst von der Kohle adsorbiert.

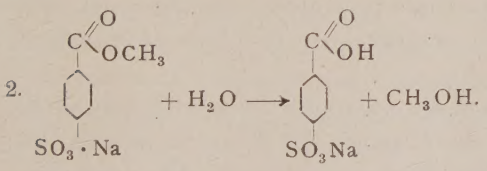
b) Das Agens wird nicht oder nur sehr wenig adsorbiert.

Im Falle a ist eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten[59]), wenn die Stoffe so an der Kohle gebunden sind, daß die Gruppen, die miteinander reagieren sollen, umgekehrt gerichtet sind. Es ist eine Reaktionsbeschleunigung zu erwarten, wenn z. B. die polarsten Gruppen der beiden Moleküle miteinander reagieren, weil beide gleich gerichtet sind, d. h. nach dem Wasser. Eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit erscheint aber grundsätzlich wahrscheinlich, weil die freie Beweglichkeit der adsorbierten Moleküle gehemmt und dadurch die Wahrscheinlichkeit eines günstigen Zusammentreffens der reagierenden Gruppen geringer ist.[60]) Dies kann aus folgendem entnommen werden: Kruyt und Duin[59]) haben an einer monomolekularen Reaktion (Umsetzung von Dibrom-Bernsteinsäure in Bromfumarsäure + HBr) gezeigt, daß das „Adsorbiertsein" an sich eine Reaktionsverzögerung zur Folge hat.

Im Falle b wird eine Hemmung der Reaktion immer dann eintreten, wenn die reagierende Gruppe der Kohle zugekehrt ist, und eine Beschleunigung ist dann möglich, wenn die Reaktion mit der polarsten Gruppe des adsorbierten Moleküls — also der der Lösung zugekehrten Gruppe — vor sich gehen soll.

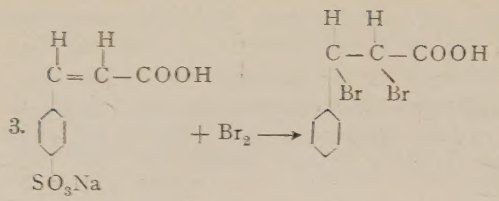
Kruyt und van Duin haben folgende Reaktionen (neben der oben erwähnten monomolekularen Reaktion) mit und ohne Zugabe von Kohle untersucht:[61])

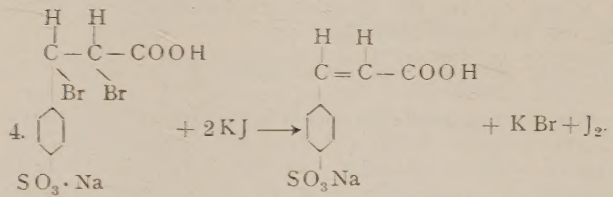
1. $C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 + H_2O \longrightarrow C_2H_5OH + CH_3 \cdot CO \cdot OH.$

2. 

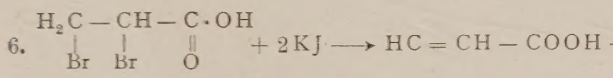
[60]) Abnahme des Reaktionsvermögens eines Moleküls, wenn dieses in eine Komplexverbindung eingeht: Reihlen, Illig u. Wittig, Ber. **58**, 12 (1925).

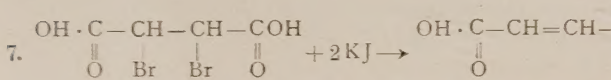
[61]) Die Einzelheiten werden hier in breiterer Form wiedergegeben, weil die Originalliteratur[59]) weniger leicht zugänglich ist.





5. $CH_2Br-CHBr-COOH + 2KJ \longrightarrow CH_2=CH\cdot COOH + 2KBr + J_2$





Die Reaktionen 1—4 zeigen eine Reaktionsverzögerung, und zwar erklären Kruyt und van Duin dieses Resultat wiefolgt: In der Reaktion 1 ist die C=O-, bei 2, 3 und 4 die SO_3Na-Gruppe die stärkst polare und deswegen nach der Lösung zugewandt. Da in allen Fällen die zweite Reaktionskomponente in Lösung ist, sind dieser gegenüber die schwächer polaren Gruppen, da sie an der Kohle gebunden sind, ungünstig gelagert, und die Reaktionen werden deswegen verzögert. Die Umsetzungen 5—7 zeigten eine Reaktionsbeschleunigung, ganz besonders im Falle 7. Nach Ansicht der Verfasser legt sich hier das Molekül parallel zur Kohlenoberfläche, weil alle Atome der Kette polare Gruppen tragen, die ziemlich gleichartig von der Kohle abstehen und nach der Lösung zu gerichtet sind.

Mit dieser Anschauung über die orientierte Adsorption der Dibrom-Bernsteinsäure stimmt auch das Ergebnis der Versuche mit der razemischen und meso-Form dieser Säure gut überein. Die meso-Form zeigt, entsprechend ihren gleichartig gerichteten Bromatomen eine viel stärkere Reaktionsbeschleunigung als die razemische Säure.

Eine kritische Bewertung der Ergebnisse läßt die Ansicht über die orientierte Adsorption als eine zuverlässige Erklärungsmöglichkeit der katalytischen Wirkung adsorbierender Stoffe erscheinen (letzten Endes

der Katalyse allgemein, da ja die Adsorption an der Oberfläche eine allgemeine Erscheinung ist). Trotzdem ihr zweifellos ein großer heuristischer Wert beizumessen ist, kann sie aber noch nicht als bewiesen angesehen werden. Schon mit Rücksicht darauf, daß es sich hier um ein Problem allgemeinster Art handelt[62]), dessen weitere Bearbeitung die Aufgabe aller Untersuchungen über Adsorption werden muß, können die Versuche von Kruyt und van Duin nur als ein erster Versuch zur Klärung der Frage nach der orientierten Adsorption bewertet werden.

Eine Sicherung und Verbreiterung des Versuchsmaterials ist nötig, und auch wir sind seit längerer Zeit bereits in dieser Richtung bemüht.

Zusammenfassung.

Das Adsorptionsvermögen des Graphits in Abhängigkeit von Korngröße und Art der gelösten Substanz wurde untersucht, und zwar mit dem Ergebnis, daß die Steigerung des an sich minimalen Adsorptionsvermögens nicht der Oberflächenvergrößerung entspricht und daß kolloid gelöste Stoffe leichter adsorbiert werden als molekular-dispers gelöste.

Die Abnahme des Adsorptionsvermögens beim Erhitzen verschiedener Kohlen wurde untersucht und die Wirkung der Erhitzungsdauer und Temperatur auf die Einordnung der Kohlenstoffatome zu einem Graphitgitter durch Röntgenogramme und Bestimmung des Adsorptionsvermögens verfolgt. Die bei Erhitzen über 1000° fortschreitende Graphitierung des Kohlenstoffs verursacht ein starkes Abfallen des Adsorptionsvermögens.

Eine Anzahl aktiver Kohlen des Handels wurde auf ihr Adsorptionsvermögen untersucht, und der Einfluß der Oberflächengestaltung und der Verunreinigungen der Kohlen an Hand eigener Versuche und der Angaben der Literatur dargelegt. Die Ergebnisse wurden einerseits zur Diskussion der Frage nach der Bewertung aktiver Kohlen des Handels und anderseits dazu benützt, das Unspezifische der Adsorption — d. h. das lediglich durch die Oberflächengestaltung des Adsorbens bedingte — festzustellen.

Das Spezifische der Adsorption ist die Summe der spezifischen Wirkungen des Kohlenstoffs und der spezifischen Wirkung der adsorbierten Moleküle. Die spezifische Wirkung des Kohlenstoffs ist vor

[62]) Siehe auch H. Freundlich, Kapillarchemie III, 434, 1194: „Kaum eine Frage ist wichtiger, als die nach der Lagerung der Moleküle in der Grenzfläche."

allem in der molekularen Adsorption (Ionen werden nicht adsorbiert) und der polaren Bevorzugung der Säuren festzustellen. Konstitutive Eigenschaften (Größe des Moleküls, Ring- oder Kettenbildung, Isomerie jeder Art, Doppelbindung usw.) beeinflussen die polare Wirkung. In der Literatur finden sich hierfür gelegentlich Belege; sie sind aber nicht zahlreich genug, um ein abschließendes Urteil zu gestatten. Weiteres Versuchsmaterial ist erwünscht. Die Theorie der orientierten Adsorption gibt für dessen Beschaffung einen verläßlichen Wegweiser.

Meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. phil., Dr.-Ing. e. h. Otto Ruff, möchte ich an dieser Stelle ganz besonders für seine vielseitige Unterstützung sowie für das stets erwiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Lebenslauf.

Ich, Paul Mautner, bin am 30. Juni 1901 in Jung-Bunzlau (Böhmen) geboren, erhielt hier die erste Schulbildung und legte die Reifeprüfung an der Deutschen Staats-Realschule in Reichenberg (Böhmen) im Herbst 1920 ab. Das Studium der Chemie begann ich 1920 an der Deutschen Technischen Hochschule in Prag, bezog aber bereits Ostern 1921 die Technische Hochschule zu Breslau und bestand hier im Oktober 1925 die Diplom-Hauptprüfung als Chemiker. Seit dem 1. November 1925 bin ich am Anorg.-Chem. Institut der Technischen Hochschule zu Breslau (Direktor Prof. Dr. phil., Dr.-Ing. e. h. Otto Ruff) als Assistent angestellt.

Breslau, März 1928.